



**Etude du comportement en tribocorrosion d'aciers
inoxydables en milieux aqueux : Evaluation de la
synergie entre sollicitations mécaniques superficielles et
réactions électrochimiques de surface, effet de la
microstructure**

Vincent Dalbert

► **To cite this version:**

Vincent Dalbert. Etude du comportement en tribocorrosion d'aciers inoxydables en milieux aqueux : Evaluation de la synergie entre sollicitations mécaniques superficielles et réactions électrochimiques de surface, effet de la microstructure. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. <NNT : 2014ISAL0060>. <tel-01207967>

HAL Id: tel-01207967

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01207967>

Submitted on 1 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Etude du comportement en tribocorrosion d'aciers inoxydables en milieux aqueux : évaluation de la synergie entre sollicitations mécaniques superficielles et réactions électrochimiques de surface, effet de la microstructure

présentée devant :

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir :

le grade de Docteur

Ecole doctorale :

Matériaux de Lyon

Spécialité :

Matériaux

par

Vincent DALBERT

Ingénieur ENSCL

Soutenue le 23 juin 2014 devant la commission d'examen

Jury

Pierre PONTIAUX	Professeur (ECP)	Rapporteur
Bruno VUILLEMIN	Professeur (Université de Bourgogne)	Rapporteur
Bernard NORMAND	Professeur (INSA Lyon)	Examineur
Jamal TAKADOUM	Professeur (ENS2M)	Examineur
Saghi SAEDLOU	Ingénieur (APERAM)	Examineur
Catherine VERDU	Maître de conférences - HDR (INSA Lyon)	Directeur de thèse
Nicolas MARY	Maître de conférences (INSA Lyon)	Directeur de thèse

*Préparée au sein du laboratoire MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon
7 avenue Jean Capelle – 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

Remerciements

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à Catherine Verdu et Nicolas Mary pour avoir codirigé cette thèse, chacun m'apportant son expertise dans son domaine respectif. J'ai apprécié la liberté d'action dont j'ai pu disposer pour avancer sur les différents aspects du sujet. Je remercie aussi tout particulièrement Bernard Normand pour les nombreuses discussions passionnantes et constructives que nous avons eu au cours de cette thèse. Je remercie bien évidemment Robert Diemiaszonek et Robert Di-Folco pour leurs soutiens techniques indispensables au jour le jour. Je souhaite remercier plus généralement les différents personnels de l'INSA de Lyon, qu'il serait trop long d'énumérer, tant dans les labos que dans la plateforme d'enseignement. Je n'oublie pas non plus les nombreux thésards du laboratoire MATEIS que j'ai côtoyé et qui m'ont aidé, chacun à leur manière au cours de cette période.

Je tiens ensuite à m'adresser à la société APERAM avec laquelle j'ai collaboré et qui m'a fourni le matériau nécessaire à mes travaux de recherche. J'ai tout particulièrement apprécié de travailler avec Lionel Peguet, Harold Evin, Saghi Saedlou, Alain Gaugain, Didier Vil et Samuel Tachel du centre de recherche d'Isbergues, mais je ne voudrais pas oublier de remercier tous les autres membres du personnel pour leur disponibilité lors de ma visite.

Je remercie par ailleurs mes rapporteurs Bruno Vuillemin et Pierre Ponthiaux d'avoir accepté de juger ce travail. J'adresse mes remerciements aux membres de mon jury, et particulièrement à son président Jamal Takadoun.

Je remercie aussi les nouvelles technologies, qui permettent de se rapprocher de ceux qui nous sont chers, tant au niveau des transports (merci à la SNCF !) que des télécommunications (merci à Skype !), sans qui rien n'aurait été possible !

Enfin, je tiens à remercier celle qui est devenue ma femme, sans qui les choses auraient parfois manqué de sens. Elle comprendra.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du comportement d'un matériau passivable, ici un acier inoxydable, en situation de tribocorrosion qui se produit dès lors qu'une pièce métallique est soumise à un contact dynamique en milieu agressif. L'usure alors obtenue est supérieure à la somme de celle obtenue sous sollicitation mécanique en milieu non agressif (usure mécanique) et de celle obtenue en milieu agressif sans action mécanique (dissolution). L'accent a donc été mis sur la quantification et la compréhension de la synergie, existant entre la dégradation mécanique et les réactions électrochimique du milieu dans lequel elle se produit, responsable de cette « sur-usure ».

Dans un premier temps, une méthodologie a été mise en place, sur une microstructure ferritique, pour quantifier cette synergie ainsi que ses deux composantes qui sont l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) et l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.). La première représente la dissolution du matériau consécutive à l'action mécanique du pion sur la surface. La seconde rend compte des modifications des propriétés mécaniques de la surface induites par l'électrochimie.

Les paramètres de la sollicitation mécanique étant tout d'abord fixés, l'évolution des composantes de l'effet de synergie a été étudiée en fonction du caractère oxydant d'un milieu acide, simulé à l'aide d'un potentiostat. Sous polarisation cathodique, il existe un minimum d'usure, correspondant au minimum de capacité de la double couche électrochimique. Il est considéré comme l'usure mécanique pure, utilisé comme référence pour toutes les autres conditions expérimentales. Dans le domaine de dissolution anodique du matériau, l'usure totale ne peut pas s'expliquer par les seules usures mécanique et liées à la dissolution (généralisée et E.A.U.), il existe bien une U.A.E. à ce potentiel. Dans le domaine passif, l'usure est supérieure à celle observée dans les autres domaines, mettant en lumière le caractère délétère du film passif dans la tenue à la tribocorrosion. Il a été observé que les deux contributions de l'usure par synergie n'évoluent pas dans le même sens avec le potentiel passif appliqué. Ainsi, pour des potentiels passifs croissants, l'U.A.E. diminue suite à un épaissement de la partie oxyde du film passif, renforçant les propriétés mécaniques de la surface. A l'inverse, l'augmentation de l'E.A.U. s'explique par une intensité supérieure des réactions d'oxydation sur la surface mise à nu au cours du frottement. Ceci conduit alors à une usure maximale pour un potentiel passif intermédiaire.

L'évolution des composantes de l'effet de synergie a ensuite été investiguée en potentiel libre sous les influences croisées de l'acidité du milieu, conditionnant la nature du film passif, et du temps de latence de la sollicitation mécanique, conditionnant l'état de maturité du film.

Plus le milieu est acide et plus l'E.A.U. est élevée, en lien avec une dissolution prononcée. De plus, dans un milieu moins acide la précipitation d'hydroxydes est favorisée. Leur précipitation est telle en milieu basique, qu'ils peuvent s'accumuler jusqu'à former une couche à la surface du matériau, limitant ainsi l'U.A.E.. Un temps de latence plus court ne permet plus une repassivation complète de la surface frottée, diminuant ainsi le couplage galvanique entre cette dernière et la zone cathodique, ce qui se traduit par une diminution de l'E.A.U.. Dans ces conditions, l'U.A.E. sera fortement dépendante de la formation ou non de la partie oxyde du film passif. Ainsi, elle ne diminue pas en milieu acide car le film passif, majoritairement constitué d'oxyde, conserve son caractère abrasif. A l'inverse en milieu neutre, la maturation incomplète de la structure duplex oxyde/hydroxyde du film passif, conduit à une proportion d'oxyde dans le film plus faible, diminuant ainsi le caractère abrasif de la surface et donc l'U.A.E..

Dans un second temps, l'influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion a été mise en évidence en fonction des paramètres étudiés précédemment. Pour ce faire, l'acier inoxydable ferritique a subi un traitement thermique typique des *Dual Phase*, conduisant à une microstructure ferrito-martensitique, de composition chimique globale identique.

En se basant sur l'usure totale, l'effet de la microstructure apparaît globalement négligeable sur la tenue à la tribocorrosion en potentiel libre dans les conditions étudiées. A l'inverse, la présence d'une phase dure est bénéfique lorsque le frottement se déroule sous potentiels cathodiques ou passifs imposés, les modifications des propriétés mécaniques de la surface par l'électrochimie (U.A.E.) étant alors moins délétères. Cependant, le biphasage accroît l'usure lorsque le matériau est maintenu potentiostatiquement dans le domaine de dissolution anodique, le renfort martensitique se dissolvant alors préférentiellement de par sa teneur en chrome inférieure à celle de la matrice ferritique.

Mots clés : tribocorrosion, usure, effet de synergie, acier inoxydable, microstructure, ferrite, martensite, pouvoir oxydant, acidité, temps de latence

Sommaire

Remerciements.....	1
Résumé	3
Sommaire.....	5
Introduction générale.....	9
Chapitre I. Comportement à la tribocorrosion en potentiel imposé d'un acier inoxydable ferritique – Méthode et détermination des différentes composantes de l'usure	13
I.1 Introduction	13
I.2 Procédure expérimentale	18
I.2.1 Matériaux	18
I.2.1.1 Echantillon en acier inoxydable.....	18
I.2.1.2 Antagoniste en alumine corindon utilisé pour les essais tribologiques	20
I.2.2 Montage expérimental	20
I.2.2.1 Tribomètre	20
I.2.2.2 Conditions du contact entre l'antagoniste et l'échantillon	21
I.2.2.3 Cellule tribo-électrochimique.....	22
I.3 Comportement électrochimique sous potentiel imposé	25
I.3.1 Choix du milieu.....	25
I.3.2 Préconditionnement.....	25
I.3.3 Courbe de polarisation	26
I.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	27
I.4 Comportement à la tribocorrosion sous potentiel appliqué	30
I.4.1 Sous potentiels cathodiques appliqués.....	31
I.4.1.1 Contexte du frottement	31
I.4.1.2 Détermination de l'usure mécanique	32
I.4.1.3 Minimum de la capacité de double couche	33
I.4.1.4 Détermination de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.).....	35
I.4.2 Sous potentiels passifs appliqués.....	37
I.4.2.1 Contexte du frottement	37
I.4.2.2 Coefficients de frottement et volumes d'usure totale	39
I.4.2.3 Détermination de l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.).....	40
I.4.2.4 Détermination de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.).....	45
I.4.3 Sous potentiel imposé dans le domaine de dissolution anodique	46
I.4.3.1 Détermination des composantes de l'usure	46

I.4.3.2 Quantification des composantes de l'usure	48
I.4.4 Bilan de la méthode d'étude de la tribocorrosion en potentiel imposé.....	50
I.5 Conclusion	53
Chapitre II. Influences croisées de l'acidité du milieu et du temps de latence de la sollicitation mécanique sur la tenue à la tribocorrosion d'un acier inoxydable ferritique.....	55
II.1 Introduction	55
II.2 Procédure expérimentale	60
II.2.1 Milieux d'étude	60
II.2.2 Description des essais de tribocorrosion	62
II.2.2.1 Conditionnement de la surface	63
II.2.2.2 Suivi optique de l'usure pendant le frottement.....	63
II.2.2.3 Montage électrochimique sous frottement.....	65
II.2.2.4 Calcul de la densité de courant.....	65
II.3 Comportement électrochimique au potentiel de corrosion.....	69
II.3.1 Interprétation des transitoires de potentiel et de courant	70
II.3.2 Etude paramétrée de l'évolution du potentiel	73
II.3.3 Observation des traces d'usure	76
II.3.4 Etude paramétrée de l'évolution de la densité de courant.....	80
II.3.4.1 Méthodes	81
II.3.4.2 Résultats.....	84
II.3.5 Détermination des volumes et des contributions à l'usure	86
II.3.5.1 Méthodes	87
II.3.5.2 Volumes d'usure	88
II.3.5.3 Proportion des contributions à l'usure	90
II.4 Conclusion	91
Chapitre III. Influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion d'un acier inoxydable.....	93
III.1 Introduction	93
III.2 Effets du traitement thermique sur la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques.....	95
III.2.1 Protocole de traitement thermique.....	95
III.2.2 Microstructures.....	96
III.2.2.1 Morphologies des phases	96
III.2.2.2 Composition chimique locale	99
III.2.3 Propriétés mécaniques des deux microstructures	99
III.2.4 Caractérisation électrochimique des deux microstructures	101

III.2.4.1 Aptitude à la repassivation en milieu acide	101
III.2.4.2 Minimum de capacité de double couche	102
III.2.4.3 Caractérisation du comportement de la surface dans le domaine anodique	103
III.3 Influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion sous potentiel imposé	105
III.3.1 Modification de l'usure dans le domaine cathodique	106
III.3.1.1 Définition de la référence mécanique	106
III.3.1.2 Hydrogénation de la surface à -1,200 V/MSE	107
III.3.1.1 Activation de la dissolution à -0,950 V/MSE	109
III.3.2 Composantes de l'usure dans le domaine passif	111
III.3.2.1 L'usure accélérée par l'électrochimie	113
III.3.2.2 L'électrochimie accélérée par l'usure	115
III.3.3 Modification métallurgique sous la trace d'usure	116
III.3.3.1 Recristallisation et effet du biphasage sur la plasticité subsurfacique	117
III.3.3.2 Rôle des réactions anodiques sur les modifications microstructurales subsurfaciques	119
III.3.4 Dissolution généralisée et microstructure	123
III.3.5 Synthèse de l'influence de la microstructure avec le potentiel imposé	125
III.4 Influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion sous potentiel libre : effets croisés de l'acidité du milieu et du temps de latence de la sollicitation mécanique	127
III.4.1 Activation du matériau sous frottement	128
III.4.2 Libération des charges pendant le mouvement du pion	129
III.4.3 Cinétiques de repassivation	130
III.4.4 Modification de l'usure induite par les cinétiques de reconstruction du film passif	132
III.4.5 Micrographies des traces d'usures	133
III.4.6 Synthèse de l'effet de la microstructure en potentiel libre	138
III.5 Comparaison potentiel imposé / potentiel libre	141
III.6 Conclusion	143
Conclusion générale et perspectives	145
Références bibliographiques	149
Annexe A. Calculs de Hertz	157
A.1 Hypothèses	157
A.2 Calculs	157
Annexe B. Calcul des volumes et des surfaces des traces d'usure	159
B.1 Considérations géométriques	159

B.2 Calcul du volume de la trace d'usure	160
B.3 Calcul de la surface de la trace d'usure	160
B.4 Détermination du rayon de courbure.....	161
Annexe C. Calcul de la capacité de double couche.....	163
C.1 Approximation	163
C.2 En considérant la résistance de l'électrolyte	164
Annexe D. Récapitulatif des résultats sous potentiel imposé.....	165
Annexe E. Observations de la surface et de la subsurface des deux microstructures sous potentiel imposé.....	167
E.1 MEB	167
E.1.1 Observation des échantillons	167
E.1.2 Acquisitions.....	168
E.2 EBSD	170
E.2.1 Préparation des échantillons	171
E.2.2 Observation des échantillons	171
E.2.3 Traitement des données.....	171
E.2.4 Acquisitions.....	173
E.3 FIB	176
E.3.1 Préparation des échantillons	177
E.3.2 Observation des échantillons	177
E.3.3 Acquisitions.....	178
E.3.4 Artéfact	184

Introduction générale

Lors d'un contact entre deux solides en mouvement relatif, il se produit une perte de matière superficielle : l'usure, dont l'étude relève de la tribologie. Or, suivant les conditions de service, ces contacts peuvent s'effectuer en milieu liquide. Il se produit dès lors des phénomènes de lubrification et de dissipation thermique modifiant l'état de la surface au niveau du contact, et par conséquent l'usure.

Dans le cas de métaux en milieu agressif aqueux, une composante de corrosion s'ajoute à la dégradation mécanique. Cette situation relève de la tribocorrosion dont il existe différents modes d'actions mécaniques pouvant lui donner naissance (Figure 1) :

- le glissement,
- le fretting (cas particulier du glissement où le débattement est inférieur au mm),
- le roulement (par exemple dans les roulements à billes),
- l'impact (les particules abrasives étant transportées par un flux de liquide).

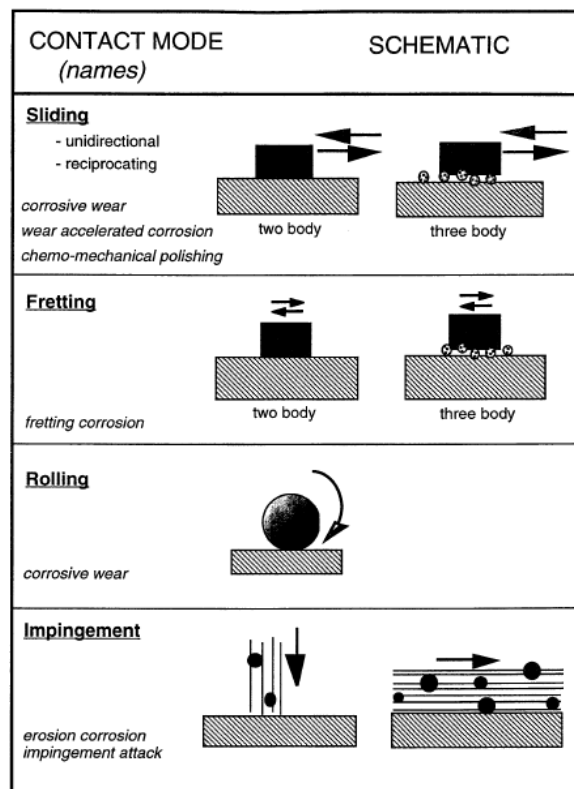


Figure 1. Représentation schématique de différents types de contact tribologiques incluant simultanément des effets mécanique et chimique [1].

Outre le mode de sollicitation mécanique, la tribocorrosion dépend de nombreux paramètres mécaniques et chimiques (Figure 2) :

- les paramètres de l'action mécanique,
- les propriétés mécaniques des matériaux constitutifs du tribosystème,
- les propriétés chimiques du milieu,
- les conditions électrochimiques y régnant.

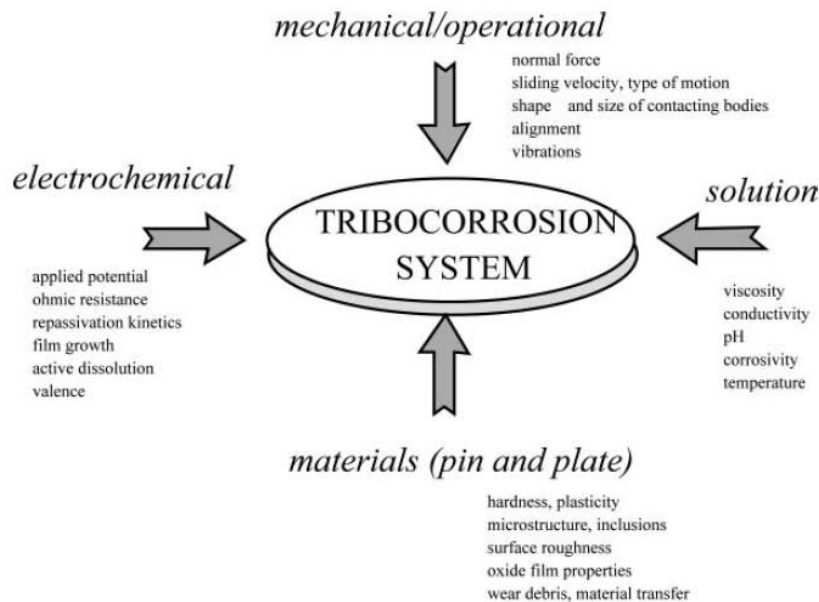


Figure 2. Représentation schématique des 4 types de paramètres influant sur le comportement en tribocorrosion dans le cas d'un glissement [1].

En situation de tribocorrosion, l'usure des matériaux est supérieure à la somme de celle observée sous frottement en milieu non agressif et de celle observée en situation de corrosion sans action mécanique. Cette usure supplémentaire est issue de la synergie entre la mécanique et la corrosion. Dans le cas particulier des métaux passivables, formant spontanément à leur surface un film passif limitant leur dissolution, cette usure de synergie devient significative, diminuant d'autant plus la durée de vie des composants concernés. Le film passif, protecteur face à la corrosion, devient alors délétère à la tenue du matériau en tribocorrosion. Ainsi, des alliages conçus pour résister à des milieux agressifs ne sont donc pas nécessairement résistants à la tribocorrosion dans ces mêmes milieux. Ceci constitue un véritable enjeu puisque des domaines industriels majeurs, tels que la transformation des aliments, les prothèses articulaires, ou encore certains composants clés de régulation des réacteurs nucléaires, sont concernés. Il est ainsi capital de mieux comprendre les mécanismes de dégradation à l'œuvre en tribocorrosion. Or, l'étude de ces mécanismes est difficile, puisque dépendant de multiples paramètres, et l'analyse de la littérature sur ce sujet est souvent complexe car plusieurs paramètres changent simultanément d'une étude à l'autre.

Dans une optique d'optimisation des matériaux vis à vis de la tribocorrosion, l'objectif de ce travail est donc de développer, en premier lieu, une démarche permettant d'isoler et de quantifier précisément les différentes contributions à l'usure et notamment celle issue de la synergie en fonction d'un nombre réduit de paramètres. Il a ainsi été choisi de s'intéresser plus particulièrement aux effets du pouvoir oxydant ainsi que du pH du milieu, du temps de latence de la sollicitation mécanique et de la microstructure de l'échantillon métallique, les autres paramètres mécaniques et chimiques étant fixes. Alors que le dernier paramètre permet d'étudier l'influence des propriétés mécaniques de l'échantillon métallique, les 3 premiers vont influencer sur la structuration et la maturation du film passif ainsi que sur la composition chimique et l'épaisseur de sa partie oxyde.

L'étude porte sur un acier inoxydable ferritique industriel, considéré comme un matériau modèle pour appréhender la tribocorrosion, sélectionné car susceptible de présenter une microstructure ferrito-martensitique, suite à un traitement thermique approprié. Les essais de résistance à la tribocorrosion sont quant à eux menés à température et pression ambiantes en utilisant un pion en alumine corindon. Le contact s'effectue dans différentes solutions aérées à base d'ions sulfates, afin d'éviter des mécanismes de corrosion localisée et les phénomènes de piqûration métastable favorisés en milieu chloruré et plus facilement activés sur des matériaux biphasés, par exemple.

Le Chapitre I s'attachera à définir la méthode d'évaluation des différentes contributions à l'usure dans les domaines cathodique, passif et de dissolution généralisée sur la microstructure ferritique en fonction du caractère oxydant du milieu, contrôlé par mesure potentiostatique. La discussion portera sur le choix de la référence d'usure du matériau, sur la quantification de chacune des composantes de l'usure et sur leurs interactions.

Le Chapitre II discutera des effets croisés de l'acidité du milieu et de la fréquence de sollicitation mécanique sur les cinétiques de repassivation spontanée de l'acier inoxydable ferritique sollicité au potentiel libre. La mise en place d'un dispositif d'imagerie in-situ permettra une discussion en termes de densités de courant relatives à la surface usée.

Sur la base des méthodologies exposées dans les Chapitre I et Chapitre II, le Chapitre III présentera et discutera de l'intérêt du biphasage de la microstructure d'un acier inoxydable sur ses propriétés à la tribocorrosion, la composition chimique étant identique.

Chapitre I. Comportement à la tribocorrosion en potentiel imposé d'un acier inoxydable ferritique – Méthode et détermination des différentes composantes de l'usure

I.1 Introduction

Bien que le potentiel soit libre dans les cas réels de tribocorrosion, l'effet du pouvoir oxydant du milieu dans lequel se produit le frottement est majoritairement étudié sous potentiel imposé en laboratoire. En effet, l'utilisation d'un potentiostat, couplé à un tribomètre, permet de reproduire les volumes usés obtenus sous potentiel libre dans des électrolytes plus oxydants [2–4]. Des expériences de tribocorrosion, réalisées sur acier inoxydable ferritique dans H_2SO_4 à 0,5 M (Figure I-1), ont ainsi montré que l'usure est la même en cas de frottement en potentiel libre avec ajout d'ions Ce^{4+} et en potentiel imposé sans ajout d'oxydant [2].

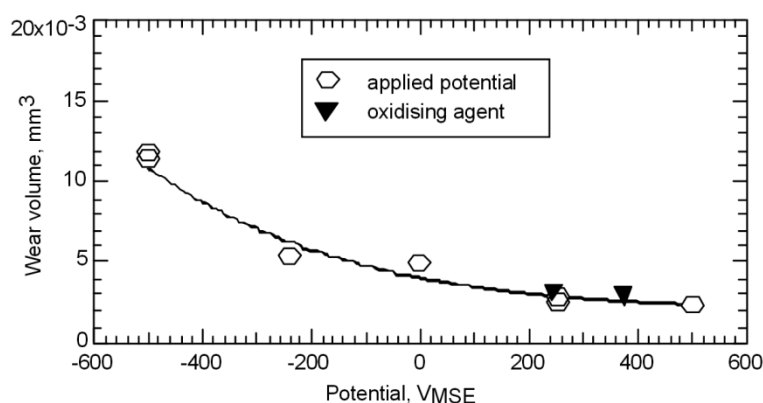


Figure I-1. Volumes d'usure d'un acier inoxydable ferritique dans H_2SO_4 0,5 M [2]. \circ représentent les volumes d'usure obtenus sous différents potentiels imposés VMSE en mV/MSE. \blacktriangledown représentent les volumes d'usure obtenus en potentiel libre avec l'ajout de Ce^{4+} à 0,005 et 0,05 M correspondant à des potentiels respectifs de 240 et 380 mV/MSE.

L'équivalence entre l'usure mesurée en potentiel imposé ou libre avec un agent oxydant a été confirmée dans le cas d'un acier X20Cr13 revêtu avec TiN dans une solution de borate avec ajout d' H_2O_2 [3] ou de tungstène dans une solution d'acide sulfurique avec ajout de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [4]. En faisant varier le potentiel, il est donc possible de simuler des milieux plus ou moins oxydants et leurs effets sur la tribocorrosion mais sans changer la composition chimique de l'électrolyte.

La tribocorrosion est évaluée en premier lieu à travers l'usure totale V_{tot} qui est facilement accessible par mesure de perte de masse ou par profilométrie du volume usé. Cependant la tribocorrosion est souvent décrite comme étant une usure due à plusieurs contributions. Leur détermination, essentielle à la compréhension des mécanismes de la tribocorrosion, varie selon les méthodologies utilisées.

Dans une première approche développée par Uhlig dans les années 1950, initialement pour des conditions de fretting, et reprise ensuite par Mischler pour des conditions de glissement sur des alliages susceptibles de se passiver [5], l'usure totale est due à deux contributions, l'une relevant de la mécanique V_{meca} et l'autre relevant de la corrosion accélérée par l'usure (notée C.A.U.) $V_{C.A.U.}$. La C.A.U. représente la corrosion de la surface mise à nu par le frottement et dépourvue de son film passif. L'usure totale répond donc ici à la relation Eq. I-1.

$$V_{tot} = V_{meca} + V_{C.A.U.} \quad \text{Eq. I-1}$$

Encore de nos jours, de nombreuses études cherchent ainsi à quantifier ces deux contributions [6–18]. Pour la plupart, la méthodologie suivie consiste à intégrer le courant mesuré sous frottement. Les charges obtenues sont converties en $V_{C.A.U.}$ avec la loi de Faraday tandis que V_{meca} est déterminé par différence (Eq. I-2) [7–18] :

$$V_{meca} = V_{tot} - V_{C.A.U.} \quad \text{Eq. I-2}$$

Dans cette méthode, V_{meca} n'est donc pas considéré comme une grandeur de référence et varie selon le potentiel appliqué.

De façon plus marginale, une étude, suivant cette approche, détermine V_{meca} lors d'essais de tribocorrosion dans de l'eau distillée et utilise cette grandeur pour déterminer $V_{C.A.U.}$ par différence avec V_{tot} [6].

Une seconde approche s'appuie sur le fait que l'usure d'un matériau soumis à de la tribocorrosion est supérieure à la somme de celle observée sous frottement en milieu non agressif V_m et de celle obtenue en milieu corrosif sans action mécanique V_{diss} . Cette usure supplémentaire V_{syn} est issue de la synergie entre l'action mécanique et la dissolution [19]. Les différents volumes sont alors reliés par la relation Eq. I-3.

$$V_{tot} = V_m + V_{diss} + V_{syn} \quad \text{Eq. I-3}$$

La composante de dissolution s'obtient, en l'absence de frottement, à partir de l'intégration du courant de dissolution pendant l'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive ou de la mesure de la perte de masse à l'issue de l'immersion.

V_m est défini comme étant une usure purement mécanique, considérée indépendante du potentiel appliqué. Sa détermination est capitale car elle conditionne directement la quantification de l'effet de synergie. Pour ce faire, les conditions expérimentales doivent prévenir tous phénomènes d'oxydation se caractérisant par une dissolution ou par la formation d'un oxyde à la surface du matériau. Une possibilité consiste à diminuer l'agressivité du milieu en évitant les acides, les bases, ou les ions agressifs tels que les chlorures. Certains auteurs ont ainsi choisi de travailler dans de l'eau distillée [6,20–22]. Cependant l'oxygène dissout, ou provenant des molécules d'eau, peut conduire à une corrosion du matériau si la durée de l'expérimentation est longue. C'est le cas, en particulier, pour des matériaux non passivables comme l'acier 1045 ou du fer pur [21]. Le volume d'usure totale obtenu dans ces conditions ne peut alors pas être considéré comme issu uniquement de la mécanique. Une autre possibilité consiste à ajouter un inhibiteur de corrosion en solution [21,23,24]. Cependant, il entraîne une modification de la chimie, voire de la lubrification, du tribosystème étudié. Ce dernier n'est alors plus fidèle au tribosystème de départ, rendant délicate la transposition des résultats obtenus. Enfin, le matériau peut être maintenu sous potentiel cathodique, sa surface n'étant alors ni recouverte d'oxyde, ni susceptible de subir de dissolution [1]. Cette méthode permet de garder le tribosystème inchangé mais pose la question du choix de la valeur de potentiel cathodique à utiliser. Certains travaux ne considèrent qu'un seul potentiel cathodique pour obtenir le volume d'usure mécanique [7,19,25] et aucune précision n'est apportée quant au choix de la valeur de potentiel cathodique utilisé qui apparaît comme arbitraire à -1,0 [19], -0,7 [7] ou -0,5 [25] V par rapport au potentiel de corrosion. Or, dans le cas de matériaux sensibles à l'hydrogène, l'usure peut augmenter de façon significative si la surtension cathodique est élevée. C'est le cas, par exemple, pour des alliages de titane où la formation d'hydrures fragilise la surface [26,27]. Il convient donc de ne pas choisir une valeur de potentiel cathodique trop élevée. Il a aussi été montré que l'usure n'est pas constante dans le domaine cathodique et qu'elle peut présenter un minimum [21,28–30]. Cette observation a été réalisée aussi bien sur matériau massif dans les cas du fer pur [21], des aciers 1045 [21] et HSLA [29], des aciers inoxydables 304 [30] (Figure I-2) et 321 [21], que sur matériau revêtu tel que du cuivre nanocristallin déposé sur du laiton [28].

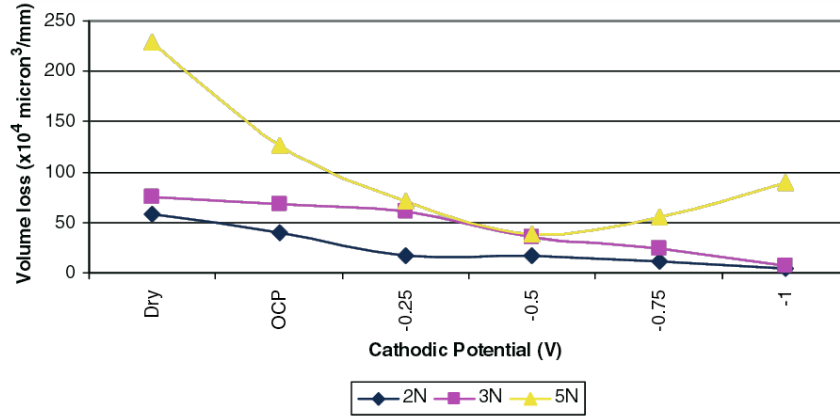


Figure I-2. Volume d'usure sous potentiel cathodique d'un acier inoxydable 304 dans une solution de NaCl à 3,5% massique pour différentes forces normales appliquées [30].

S'il est observé expérimentalement, l'existence du minimum d'usure sous polarisation cathodique est rarement expliquée. Le seul sens physique avancé est que la dureté superficielle augmente, ce qui diminuerait l'usure d'une surface soumise à un glissement pur, sans subir de fragilisation par l'hydrogène [30]. Sous polarisation cathodique, le choix de V_m doit nécessairement correspondre au minimum d'usure. Le choix de tout autre volume d'usure ne représenterait pas uniquement l'usure mécanique.

La synergie ne peut cependant pas être considérée comme un tout, car la connaissance de V_{syn} n'indique rien sur les mécanismes à l'œuvre [23]. Pour donner un sens physique à l'usure issue de la synergie, Watson et al. proposent deux contributions (Eq. I-4), permettant ainsi de quantifier les effets croisés de la corrosion accélérée par l'usure (C.A.U.) et de l'usure accélérée par la corrosion (U.A.C.) [19].

$$V_{syn} = V_{C.A.U.} + V_{U.A.C.} \quad \text{Eq. I-4}$$

La première est calculée par intégration des charges comme dans la première approche (Eq. I-1). La seconde est due à une modification de la résistance à l'usure de la surface induite par la dissolution du matériau ou par la présence de produits de corrosion. L'équation générale de l'usure devient donc (Eq. I-5) :

$$V_{tot} = V_m + V_{diss} + V_{C.A.U.} + V_{U.A.C.} \quad \text{Eq. I-5}$$

Dans cette approche, $V_{U.A.C.}$ ne peut s'obtenir que par différence avec les autres termes (Eq. I-6).

$$V_{U.A.C.} = V_{tot} - V_m - V_{diss} - V_{C.A.U.} \quad \text{Eq. I-6}$$

Au final, si les conditions de détermination de V_m ne sont pas adaptées, l'usure mécanique sera surestimée [5]. Ceci entraîne alors une sous-estimation de la contribution de la synergie et plus particulièrement de l'U.A.C. dans l'usure totale. Cela peut même conduire à des contributions négatives d'U.A.C. comme rapportées dans la littérature [16,22].

En comparant ces deux approches, il apparaît d'une part que le terme d'usure mécanique V_{meca} de la première (Eq. I-1), englobe à la fois le minimum d'usure V_m ainsi que $V_{U.A.C.}$ de la seconde (Eq. I-5) et d'autre part que V_{CAU} de la première (Eq. I-1) englobe l'usure par dissolution V_{diss} ainsi que $V_{C.A.U.}$ de la seconde. Parmi les approches décrites, seule la seconde permet de discriminer la part de l'usure intrinsèque du tribosystème en l'absence de corrosion de celle issue des modifications des propriétés de la surface induites par la corrosion. Elle est donc choisie dans le cadre de ce travail de thèse.

Il convient de garder cependant à l'esprit que le calcul de $V_{C.A.U.}$ est généralement effectué sur le courant moyen, sans distinction entre les moments où le matériau subit l'action mécanique de ceux où il est laissé au repos (principalement dans le cas d'essais tribologique avec un mouvement alternatif). Des charges issues de phénomènes autres que la dissolution du matériau mis à nu sont alors considérées dans le calcul, conduisant à une surestimation du volume d'usure associé. C'est pourquoi, seules les charges libérées pendant les passages du pion sur la surface seront considérées dans ce manuscrit.

De même, la détermination de V_m est un point crucial de la quantification des différents volumes d'usure dans cette approche. La méthode sous potentiel cathodique imposé est utilisée pour effectuer cette détermination car elle présente l'avantage de ne pas modifier le tribosystème étudié. L'usure n'est toutefois pas constante dans ce domaine de potentiel car l'électrochimie peut aussi influencer l'usure, avec par exemple, la fragilisation induite par l'hydrogène [26–30]. Ainsi, il a été décidé d'étendre le formalisme de Watson et al. au domaine cathodique. La composante de synergie est donc divisée en électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) et l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.), ces grandeurs s'appliquant indifféremment au domaine cathodique ou anodique. L'équation générale de l'usure utilisée dans ce chapitre est donc (Eq. I-7) :

$$V_{tot} = V_m + V_{diss} + V_{E.A.U.} + V_{U.A.E.} \quad \text{Eq. I-7}$$

Les points clés sont tout d'abord la détermination de l'usure mécanique sous polarisation cathodique puis l'évolution de l'effet de synergie et des deux contributions (E.A.U et U.A.E.) sous polarisation anodique.

I.2 Procédure expérimentale

Ce chapitre présente la méthodologie suivie pour déterminer l'effet de synergie en situation de tribocorrosion entre un métal passivable (acier inoxydable ferritique) et un matériau inerte (alumine corindon).

I.2.1 Matériaux

I.2.1.1 Echantillon en acier inoxydable

L'acier inoxydable K30D obtenu auprès de la société APERAM, se présente commercialement sous forme de tôle de 3 mm d'épaisseur. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Composition chimique de l'acier inoxydable (% massique).

C	N	Cr	Ni	S	Si	Mo	Mn	Cu	Nb	Ti	Fe
0,0345	0,0335	16,1	0,2	0,0006	0,49	0,02	0,33	0,08	0,01	0,003	Bal.

La teneur élevée en chrome stabilise la microstructure ferritique. Cette dernière est révélée en microscopie optique, après polissage de la surface et attaque électrochimique de 45 s sous une tension de 1 V dans une solution d'acide nitrique à 60% massique (Figure I-3). Les carbures, qui semblent alignés dans la direction de laminage, apparaissent comme des petits points noirs sur la micrographie optique car ils ont été déchaussés lors de l'attaque électrochimique, laissant des cavités sur la surface.

Un test de Strauss, attaque du matériau avec un mélange de sulfate de cuivre dans de l'acide sulfurique, a confirmé l'absence de zones appauvries en chrome autour des carbures.

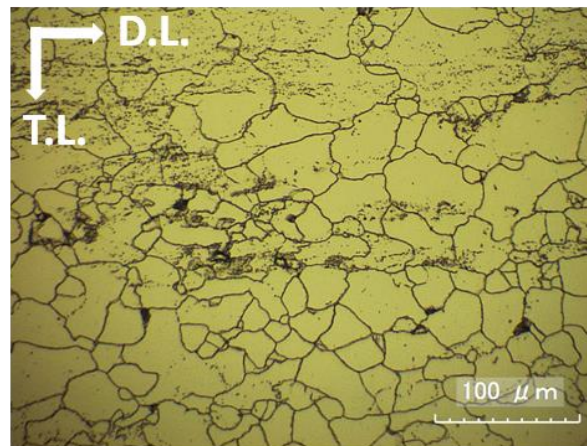


Figure I-3. Microstructure de l'acier inoxydable ferritique, révélée après attaque électrochimique. Les directions de laminage (D.L.) et transverse au laminage (T.L.) sont indiquées par les flèches blanches.

La dureté en surface de la tôle après polissage est évaluée à l'aide d'un microduromètre MicroMet 5104 de la société BUEHLER sous une force de 9,8 N maintenue pendant 20 s. La moyenne de dix indentations Vickers donne une dureté de 153 ± 3 HV.

La caractérisation mécanique est complétée par des essais de traction. Les éprouvettes ont été usinées conformément à la configuration de la Figure I-4, perpendiculairement au sens de laminage.

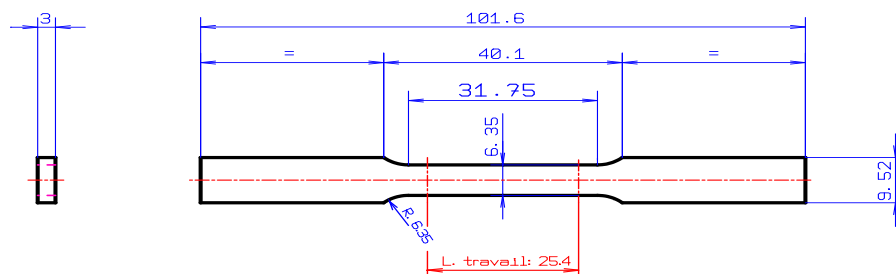


Figure I-4. Dessin de l'éprouvette de traction [31] - côtes en mm.

Les essais sont réalisés sur une machine de traction 5967 de la société INSTRON avec une cellule de force de 30 kN dont la précision est de 150 N à charge maximale (norme ISO 7500-1). La déformation est mesurée à l'aide d'un extensomètre 2630-107 de la société INSTRON dont la précision est, au minimum, de 0,5% pour un allongement supérieur à 300 μ m (norme ISO 9513-05).

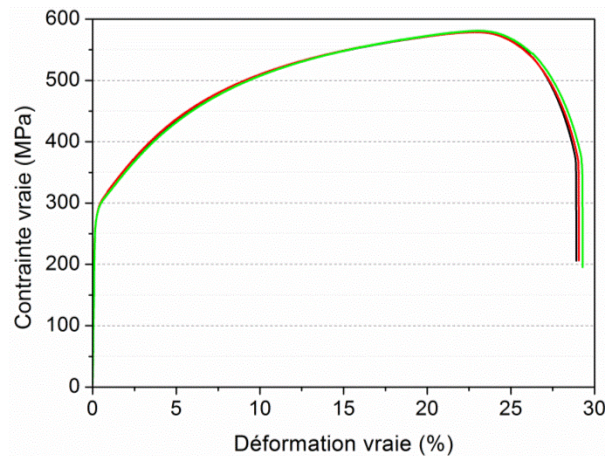


Figure I-5. Essais de traction sur l'acier inoxydable ferritique.

Les essais, effectués à la vitesse de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, sont parfaitement reproductibles (Figure I-5). La limite d'élasticité à 0,2% de déformation $Rp_{0,2}$ est de 290 MPa, la résistance à la traction Rm est de 580 MPa (480 MPa en contrainte conventionnelle). L'allongement à la rupture A est de 29%, le matériau présente donc une ductilité élevée. Ces résultats sont cohérents avec les données du fabricant APERAM [32].

1.2.1.2 Antagoniste en alumine corindon utilisé pour les essais tribologiques

L'antagoniste utilisé dans les expériences de tribocorrosion doit être chimiquement et mécaniquement inerte. Si l'alumine est classiquement sélectionnée [6,8–11,13–18,21,22,26,33–50], d'autres matériaux comme la zircone [51–53], le nitrure de silicium [30], le diamant [25,28], le saphir [54] ou encore du carbure de tungstène revêtu avec du nitrure de titane [55] sont recensés dans la littérature.

L'alumine, sous sa forme corindon, a été choisie pour sa bonne résistance aux agressions chimiques. Ses propriétés mécaniques, avec un module d'Young de 380 GPa [56,57] et coefficient de Poisson de 0,22 [57], assurent que l'usure sera localisée uniquement sur l'échantillon d'acier inoxydable. Le pion en Al_2O_3 , fourni par la société UMICORE, se présente sous forme d'un cylindre de 6 mm de diamètre.

1.2.2 Montage expérimental

1.2.2.1 Tribomètre

Un tribomètre linéaire à mouvement alternatif distribué par la société FALEX a été utilisé pour mener les expériences de tribocorrosion (Figure I-6).

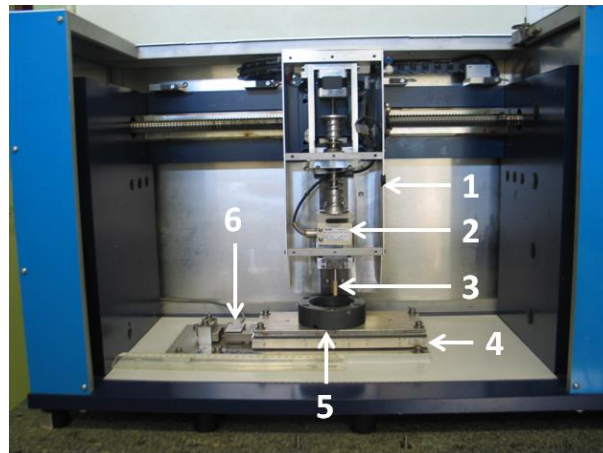


Figure I-6. Tribomètre utilisé pour mener les expériences de tribocorrosion. 1) Bras du tribomètre 2) Capteur de force normale 3) Pion 4) Platine porte échantillon 5) Cellule tribo-électrochimique 6) Capteur de force tangentielle.

Le mouvement du pion est de type trapézoïdal avec une accélération de 500 mm.s^{-2} et une vitesse maximum de 50 m.s^{-1} . Les temps de latence à l'aller et au retour sont fixés à 5 s de façon à suivre l'évolution du courant entre deux sollicitations mécaniques de la surface. Un temps de 0,7 s est nécessaire pour la mise en mouvement du bras à chaque changement de sens, le temps de latence réel est donc de 5,7 s. Les essais sont menés sur 1000 cycles de frottement, selon une course de 10 mm. Ceci correspond à une distance de frottement cumulée de 20 m, distance nécessaire pour dépasser largement la période de rodage et atteindre ainsi le régime permanent d'usure. Des capteurs permettent la mesure des forces tangentielles et normales pendant le mouvement avec une fréquence d'acquisition de 1 kHz. Le coefficient de frottement est obtenu en faisant le rapport de la force tangentielle avec la force normale.

1.2.2.2 Conditions du contact entre l'antagoniste et l'échantillon

Les caractéristiques mécaniques du pion sont supérieures à celle de l'échantillon. La dégradation mécanique subie par l'échantillon dépend à la fois de la forme et de l'état de surface de l'antagoniste. Toute arrête vive sur ce dernier doit être éliminée pour éviter d'arracher la surface de l'échantillon, ce qui pourrait masquer les effets des différentes conditions électrochimiques sur le frottement. Un antagoniste en forme de cône tronqué, parfois utilisée dans la littérature [11,38,48,55], est donc à éviter. L'utilisation de billes est alors privilégiée [8–10,13–18,21,22,26,29,30,33,35–37,39–41,43–47,49,50,58]. Le diamètre des billes utilisées dans les différentes cellules tribo-électrochimiques de la littérature, est compris entre 12,7 mm [21] pour les plus grandes et 3 mm [40] pour les plus petites, la

majorité ayant un diamètre de 6 mm [8–10,13,17,22,29,30,35,39,43,44,47,58]. Cette géométrie entraîne des pressions de contact élevées, même à faible charge. Une autre technique, consistant à polir l'extrémité d'un pion selon un rayon de courbure supérieur, a ainsi été développée [6,34,42,46,51–53].

Il a donc été décidé de surfacier l'extrémité de l'antagoniste destinée à frotter sur l'échantillon au papier SiC du grade 320 jusqu'au 4000 afin d'obtenir un rayon de courbure de 25 mm (Figure I-7). De plus, le polissage permet de limiter l'abrasion induite par la rugosité du pion dont il a été montré qu'elle augmente l'usure [47].

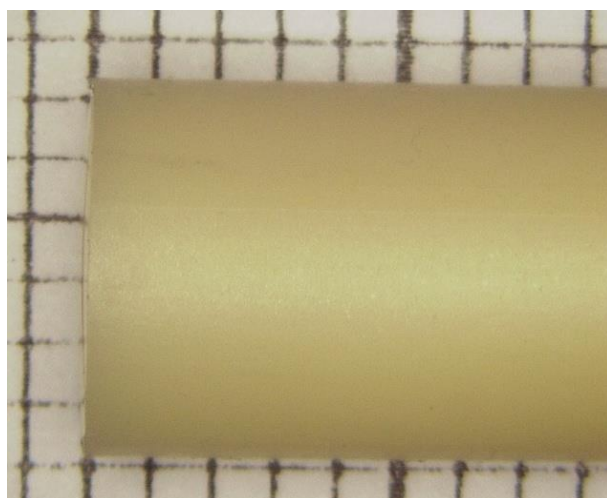


Figure I-7. Photographie de l'extrémité polie du pion sur un papier millimétré.

La force normale est imposée à 10 N pour que la sollicitation mécanique affecte la surface du matériau et non son volume. En effet, les caractéristiques de ce contact sphère/plan sont déterminées à partir de la théorie de Hertz (Annexe A), en prenant un module d'Young de 220 GPa et un coefficient de Poisson de 0,28 [32]. La contrainte maximale de Hertz vaut 410 MPa. La déformation plastique de l'acier est donc localisée au niveau du contact car la $Rp_{0,2}$ est de 290 MPa. La contrainte maximale de cisaillement est de 127 MPa, localisée 52 μm sous la surface. La profondeur calculée d'indentation par le pion est de 465 nm. Ces conditions permettent de mieux mettre en évidence les effets de l'électrochimie sur la surface du matériau.

I.2.2.3 Cellule tribo-électrochimique

Un montage classique à 3 électrodes associé à un potentiostat Ref600 de la société GAMRY est utilisé pour mener les expériences électrochimiques et tribo-électrochimiques. La cellule en PVC de forme annulaire est schématisée ci-dessous (Figure I-8).

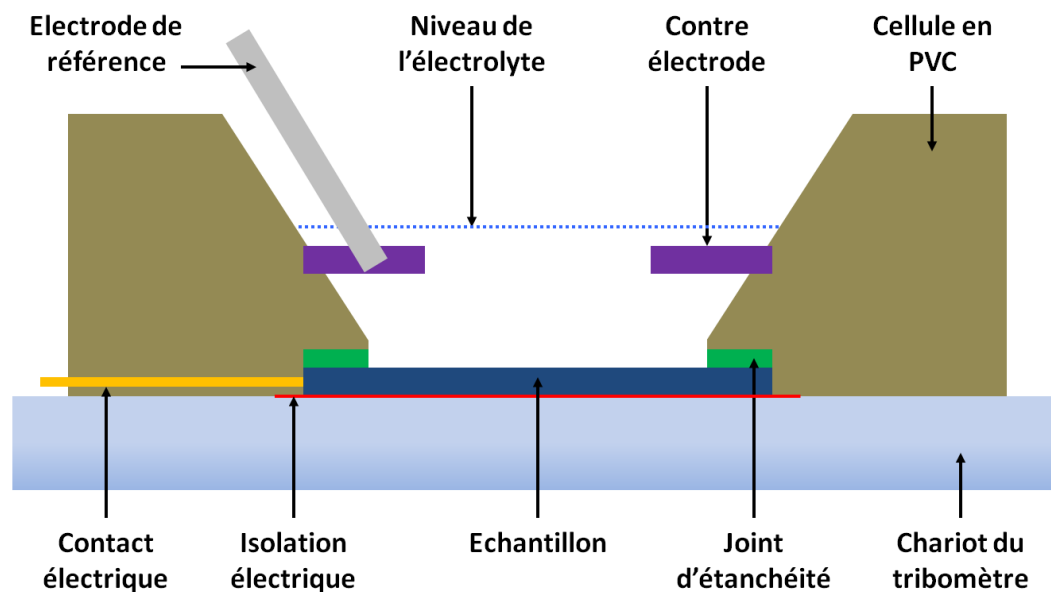


Figure I-8. Schéma en coupe de la cellule tribo-électrochimique.

Les échantillons en acier inoxydable sont découpés dans la tôle par électroérosion ou par laser à un diamètre de 50 mm pour satisfaire les dimensions de la cellule. Ils sont polis au papier SiC, avec des grades compris entre 80 et 2400, afin d'obtenir la planéité de l'échantillon. Le polissage de finition s'effectue ensuite avec des pâtes diamantées de 3 puis 1 μm . Les échantillons sont rincés abondamment à l'eau entre chaque étape de préparation de surface. Une fois la dernière étape terminée, ils sont nettoyés à l'eau permutée puis dans un bain à ultrason d'éthanol pendant 1 min et séchés à l'air chaud. Enfin, ils sont stockés 24 h dans un dessiccateur pour les préserver des variations d'humidité.

L'échantillon est placé en fond de cellule (Figure I-8). Celle-ci est solidaire de la platine du tribomètre par un système de serrage à 6 points permettant un serrage équilibré de la cellule. Un joint assure son étanchéité. La surface de l'échantillon en contact avec la solution est de 10,17 cm^2 (Figure I-9). Elle constitue l'électrode de travail, dont le contact électrique est effectué par une tige filetée en laiton traversant la cellule depuis l'extérieur.

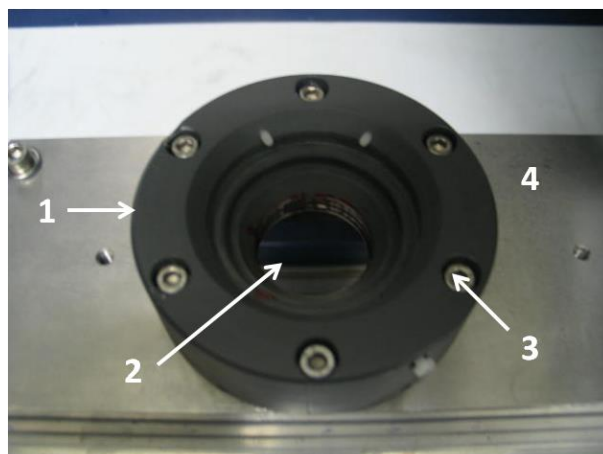


Figure I-9. Echantillon mis en place dans la cellule tribo-électrochimique. 1) Cellule en PVC 2) Echantillon poli 3) Vis de serrage 4) Chariot du tribomètre.

Un disque de graphite ajouré d'une surface de $15,5 \text{ cm}^2$ joue le rôle de contre électrode (Figure I-10). Il est placé au-dessus à une distance de 10 mm et parallèlement à l'électrode de travail, pour assurer une distribution homogène des lignes de courant (Figure I-8).

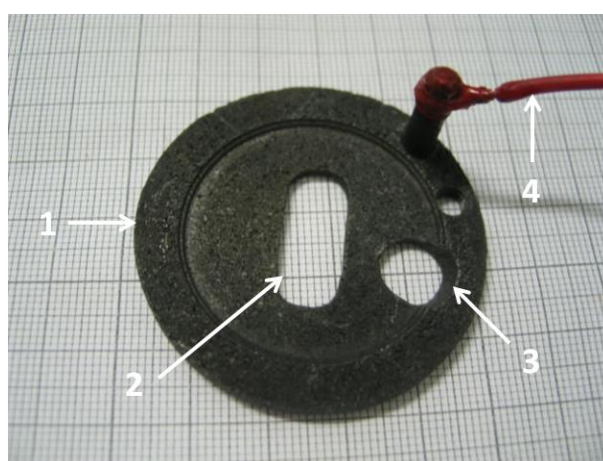


Figure I-10. Contre électrode en graphite. 1) Contre électrode 2) Ouverture permettant le mouvement du pion 3) Ouverture permettant le placement de l'électrode de référence 4) Contact électrique.

L'électrode de référence a été choisie au sulfate mercurieux (notée MSE de l'acronyme anglais pour *Mercury Sulfate Electrode*) dont le potentiel est de +650 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Tous les potentiels donnés dans ce manuscrit sont relatifs à cette référence. Elle est placée sur le côté de la trace d'usure au niveau de l'ouverture circulaire aménagée dans la contre électrode en graphite (Figure I-10). Elle est positionnée à la même hauteur que la contre électrode en graphite par rapport à la surface de l'échantillon.

I.3 Comportement électrochimique sous potentiel imposé

I.3.1 Choix du milieu

La tribocorrosion s'étudie dans une grande variété de milieux tels que les acides sulfuriques [6,8–11,14,26–29,34–41,43–51,55], nitriques [8], chlorhydriques [21], les bases [11,28], les milieux physiologiques synthétiques [22,24,33,34] mais aussi dans des solutions salines contenant des chlorures [12,15–18,20,25,30,43,44,50,52,54,58], des sulfates [7,42], des phosphates [50], des borates [13] ou des nitrates [17].

Un milieu acide a été sélectionné dans ce travail pour ne pas que la réduction de l'oxygène dissout ne soit l'étape limitante de la dissolution du matériau. De même, le milieu d'étude est dépourvu de chlorures afin d'éviter que des phénomènes de piqûration, générateurs de transitoires de courant [59–62], ne puissent masquer les transitoires issus de la dépasseivation/repassivation induits par le mouvement alternatif du pion sur la surface du matériau. Le choix s'est donc porté sur une solution aérée d'acide sulfurique à température ambiante. Une concentration faible à 0,02 M [29], correspondant à un pH de 1,4, a été préférée afin de ne pas masquer les effets de la microstructure, étudiés dans le Chapitre III.

I.3.2 Préconditionnement

Malgré le protocole de préparation des surfaces métalliques (voir partie I.2.2.3), l'état du film passif n'est jamais rigoureusement le même après immersion de l'échantillon dans la cellule. Ainsi, avant chaque expérience, électrochimique ou tribo-électrochimique, un traitement cathodique est effectué à -1,050 V/MSE pour réduire in-situ le film passif natif pendant 30 min. Une telle durée de conditionnement cathodique se retrouve par ailleurs dans la littérature [63]. Les densités de courant finales obtenues sont comprises entre -300 et -600 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Un faisceau de courbes d'évolution du courant en fonction du temps pour 10 échantillons est ainsi représenté à la Figure I-11.

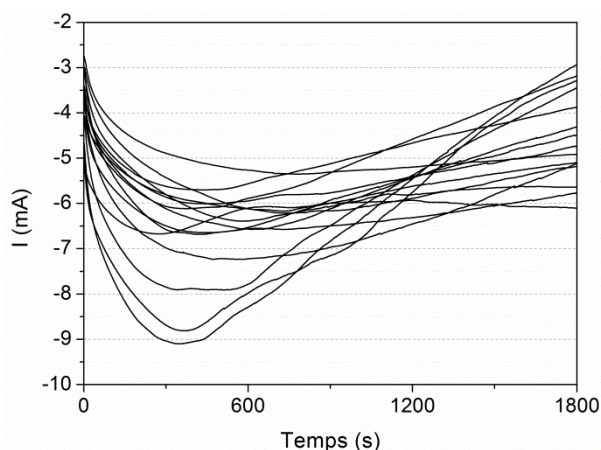


Figure I-11. Evolution du courant cathodique pendant la polarisation de 30 min à -1,050 V/MSE.

Une fois cette étape effectuée, différents tests électrochimiques ou tribo-électrochimiques sont menés sur la surface libre de tout oxyde.

I.3.3 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation permet de caractériser le comportement électrochimique de l'acier inoxydable ferritique dans d'acide sulfurique à 0,02 M à température ambiante. L'acquisition s'effectue entre -1,100 et +0,300 V/MSE avec un balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ (Figure I-12).

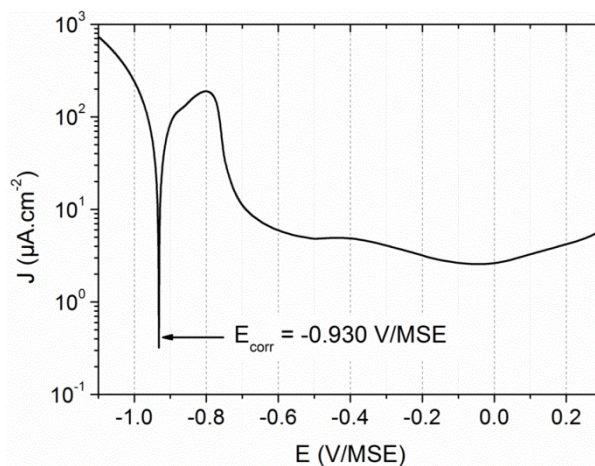


Figure I-12. Courbe de polarisation représentative de l'acier inoxydable ferritique dans une solution aérée d'acide sulfurique à 0,02 M à température ambiante.

Le potentiel de corrosion se situe à -0,930 V/MSE et sépare le domaine cathodique, à des potentiels inférieurs, du domaine anodique, à des potentiels supérieurs. Dans le domaine cathodique, la réduction du proton s'effectue sous contrôle de transfert de charges. Ce type de transfert a été confirmé dans une étude préliminaire par la réalisation de courbes de réduction à des potentiels plus cathodiques. Un domaine de dissolution anodique est

observé, centré approximativement à $-0,865$ V/MSE, avec une densité de courant maximale d'environ $200 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, traduisant l'aptitude du matériau à la passivation. Le potentiel de transition actif/passif du matériau se situe à $-0,710$ V/MSE dans la solution étudiée. Pour des potentiels supérieurs, le matériau présente un plateau passif large, avec des densités de courant inférieures à $10 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Enfin, le domaine de transpassivité débute à partir de $0,000$ V/MSE, correspondant à l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} [64].

Cette courbe de polarisation, effectuée sur un matériau non soumis au frottement, est utilisée pour la sélection des potentiels de travail des tests de tribocorrosion. En effet, la surface de l'échantillon retrouve des conditions proches de celles en statique à la fin du temps de latence de $5,7$ s, aspect qui sera développé à la partie I.4.2.1. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser une courbe de polarisation sous frottement continu, utilisée quand la trace d'usure est en permanence activée sous l'effet d'un frottement à haute fréquence comme c'est le cas pour un tribomètre rotatif unidirectionnel [6,14–16,46,52,65,66].

L'usure mécanique est recherchée dans le domaine cathodique où il ne se produit pas d'oxydation. Cependant comme il a été vu dans l'introduction de ce chapitre, l'usure n'est pas constante sur ce domaine et peut présenter un minimum [21,28–30]. Différents potentiels sont donc sélectionnés pour identifier le potentiel cathodique optimal pour l'évaluation de l'usure mécanique. Leur sélection sera développée dans la partie I.4.1.

Trois valeurs de potentiels sont choisies dans le plateau passif à $-0,710$, $-0,415$ et $-0,050$ V/MSE pour évaluer l'effet de l'aptitude à la passivation du matériau sous frottement. En outre, le comportement en tribocorrosion du matériau est aussi étudié dans le domaine de dissolution anodique à $-0,865$ V/MSE pour étudier l'influence de la dissolution généralisée sur le frottement.

I.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de caractériser les phénomènes physicochimiques se déroulant à l'interface entre le matériau et l'électrolyte. Elle nécessite un montage à 3 électrodes et consiste à imposer à l'échantillon une sollicitation en potentiel dont l'amplitude est modulée par une sinusoïde de faible amplitude et à mesurer la réponse en courant de l'échantillon. L'impédance complexe obtenue est ensuite étudiée pour caractériser l'interface.

Des mesures de SIE ont été réalisées sur des surfaces polies aux potentiels anodiques sélectionnés pour les essais de tribocorrosion. L'objectif est de mettre en évidence la présence ou non d'un film passif et le caractériser le cas échéant.

Pour que la SIE puisse être utilisée, le système électrochimique étudié doit être stationnaire, c'est à dire que le potentiel et le courant soient stables. Un conditionnement supplémentaire au préconditionnement à $-1,050$ V/MSE pendant 30 min, est donc nécessaire pour les différents potentiels étudiés. Il s'agit de maintenir l'échantillon au potentiel d'étude pendant un temps suffisamment long pour atteindre un courant stationnaire. L'évolution du courant pour les différentes conditions potentiostatiques est représentée à la Figure I-13.

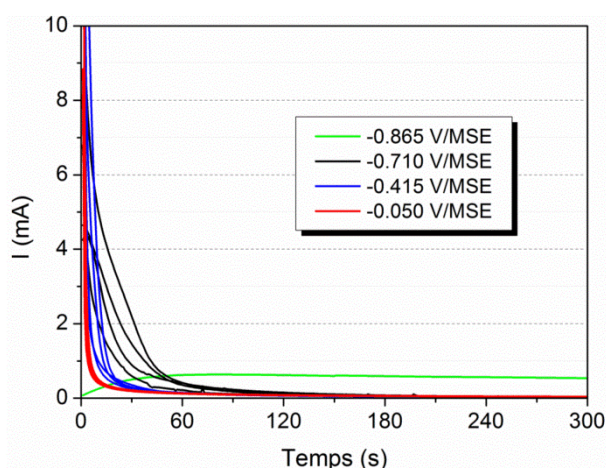


Figure I-13. Evolution du courant lors de la polarisation au potentiel anodique d'intérêt, consécutive au traitement cathodique à $-1,050$ V/MSE pendant 30 min.

Le courant se stabilise en moins de 4 min lorsque la polarisation est effectuée aux différents potentiels passifs (respectivement à $-0,710$, $-0,415$ et $-0,050$ V/MSE). Il atteint alors des valeurs inférieures à $5 \mu\text{A}$, correspondant à l'entretien du film passif. Les courbes potentiostatiques montrent une diminution accrue du courant avec un potentiel passif appliqué croissant. La diminution du courant, sensiblement moins rapide enregistrée pour un potentiel imposé à $-0,710$ V/MSE, peut s'expliquer par la densité de courant plus élevée mesurée en limite de la zone de prépassivation, localisée avant le domaine du plateau passif. Ce phénomène indique une passivation plus difficile (Figure I-12). Lorsque la polarisation est effectuée dans le domaine de dissolution anodique ($-0,865$ V/MSE), le matériau se dissout en permanence et le courant se stabilise à $0,6$ mA en moins de 2 min. La condition de stationnarité du système, nécessaire à la technique de la SIE, est donc largement assurée après une sollicitation potentiostatique anodique de 10 min. Cette durée est donc utilisée pour les conditionnements effectués aux différents potentiels anodiques étudiés.

Les mesures par SIE à $-0,710$, $-0,415$ et $-0,050$ V/MSE permettent de caractériser l'évolution des propriétés du film passif sous potentiel passif appliqué en fonction de la surtension anodique. La mesure à $-0,865$ V/MSE permet de caractériser l'influence de la dissolution

généralisée sur les caractéristiques de la surface. L'amplitude AC est fixée à 5 mV_{RMS}. Les fréquences varient de 100 kHz à 0,1 Hz avec des mesures à 10 points/décade. Les résultats sont rassemblés dans la Figure I-15.

La résistance interfaciale spécifique R , permettant la comparaison des différentes conditions, est définie par la différence des valeurs d'impédance correspondantes aux deux intersections du cercle extrapolant la boucle capacitive du diagramme d'impédance avec l'axe des réels (Figure I-14).

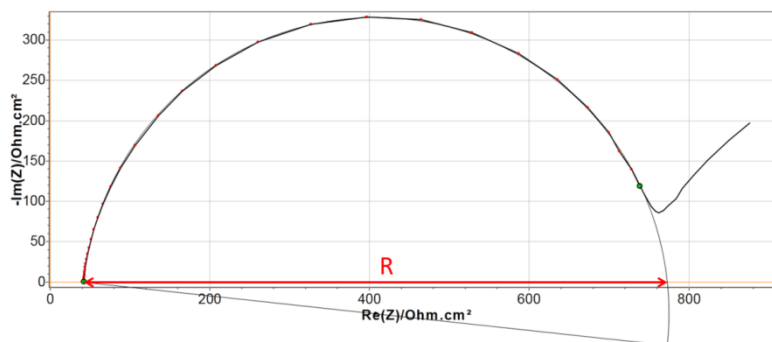


Figure I-14. Détermination de la résistance interfaciale spécifique (R) lorsque la sollicitation potentiostatique est effectuée dans le domaine de dissolution anodique. Analyse réalisée à l'aide du logiciel EC-Lab.

La boucle capacitive s'élargit pour des potentiels passifs croissants (Figure I-15a). La résistance interfaciale spécifique R associée est de $6,9 \pm 0,3$, $34,2 \pm 2,8$ et $45,1 \pm 4,0$ k Ωcm^2 pour des potentiels passifs respectivement de -0,710, -0,415 et -0,050 V/MSE. Les valeurs indiquées sont la moyenne de 4 essais différents pour chaque potentiel. L'augmentation de R avec le potentiel passif peut s'expliquer par un épaississement de la partie oxyde du film à potentiel passif plus élevé, lié à une plus grande force motrice de croissance du film [67]. La valeur de R , sensiblement plus faible à -0,710 V/MSE, montre que le film passif n'est pas aussi protecteur à ce potentiel qu'à -0,415 ou à -0,050 V/MSE.

Dans le domaine de dissolution anodique, le diagramme de Nyquist montre une boucle capacitive de faible amplitude dont R est évaluée à seulement 0,7 k Ωcm^2 (Figure I-15b). Pour des fréquences comprises entre 1 et 0,1 Hz, les impédances évoluent selon un angle de 45° sur le diagramme. Ceci suggère un phénomène de diffusion liée à la dissolution du matériau. Ces deux résultats signifient qu'aucun film passif n'est présent à la surface du matériau.

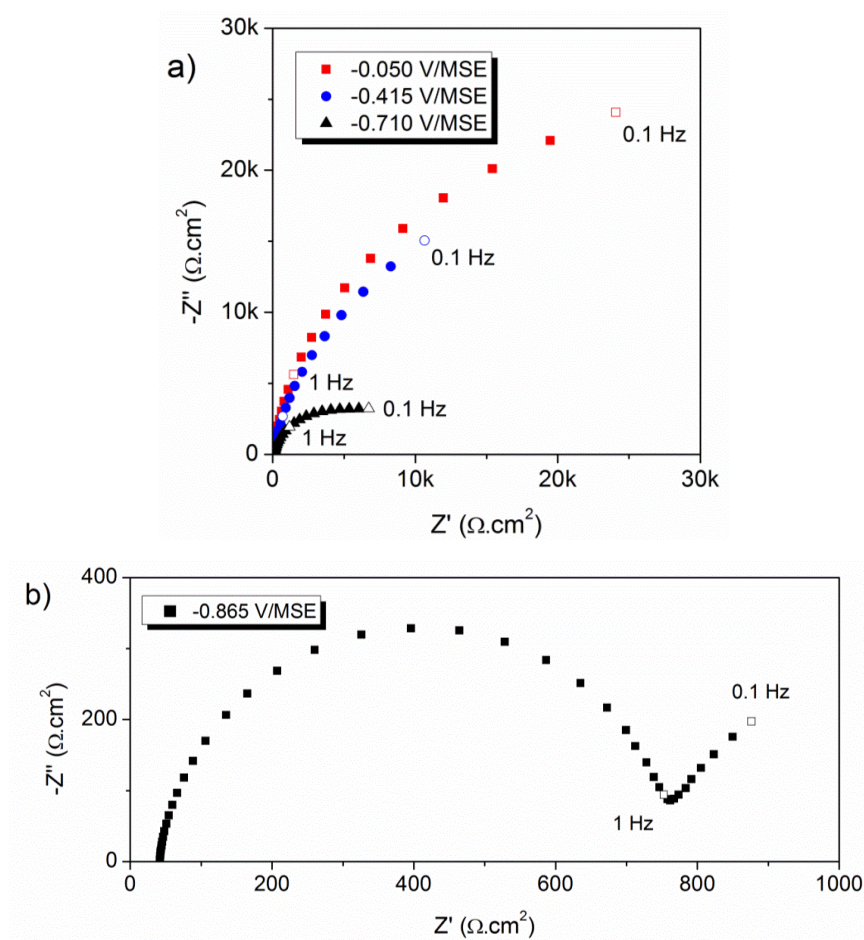


Figure I-15. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique tracées dans des diagrammes de Nyquist pour a) les potentiels du plateau passif et b) le potentiel du domaine de dissolution anodique.

En conclusion, les mesures en SIE ont confirmé qu'au potentiel de dissolution, aucun film passif n'est présent et ont permis de mettre en évidence un épaissement de la couche d'oxyde du film passif pour les potentiels passifs élevés.

I.4 Comportement à la tribocorrosion sous potentiel appliqué

Le protocole expérimental de caractérisation tribo-électrochimique de l'acier inoxydable ferritique est le même pour tous les potentiels sélectionnés, qu'ils soient cathodiques ou anodiques. Après le préconditionnement cathodique, les potentiels d'intérêt sont appliqués mais le frottement ne débute qu'une fois les 10 premières minutes écoulées, durée suffisante et nécessaire pour atteindre l'état stationnaire (Figure I-13). Une fois les expériences de tribocorrosion terminées (tous les échantillons sont restés au total 4,5 h au potentiel d'étude), aucun dépôt de produit de corrosion ou de transfert de matière, susceptible d'avoir modifié les conditions dans le contact [2,68,69], n'est observé sur l'échantillon ou sur le pion. Les échantillons sont simplement rincés à l'eau distillée.

Le volume d'usure totale est déterminé à partir de la largeur et de l'aire de la section droite de la trace d'usure obtenues à l'aide d'un profilomètre de contact Surfscan 2D de la société SOMICRONIC. Ces grandeurs, mesurées au milieu de la trace d'usure et moyennées sur au minimum trois acquisitions pour chaque échantillon, permettent d'obtenir le volume d'usure totale schématisé par l'association d'une portion de cylindre pour son centre et de portions de demi sphères pour ses extrémités [70] Le détail des calculs est donné en Annexe B.

I.4.1 Sous potentiels cathodiques appliqués

I.4.1.1 Contexte du frottement

L'étude de l'évolution de l'effet de synergie sous potentiels anodiques appliqués nécessite, au préalable, la détermination de l'usure mécanique. Cette dernière est recherchée dans le domaine cathodique où les phénomènes de dissolution ou associés à l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) sont absents. L'usure totale est donc issue de l'usure mécanique et de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.). L'équation générale de l'usure se résume donc à (Eq. I-8) :

$$V_{tot} = V_m + V_{U.A.E.} \quad \text{Eq. I-8}$$

Sous polarisation cathodique, aucun film passif n'est présent à la surface du matériau et le frottement s'effectue sur un matériau nu. Le contexte dans lequel se produit le frottement est schématisé ci-dessous (Figure I-16).

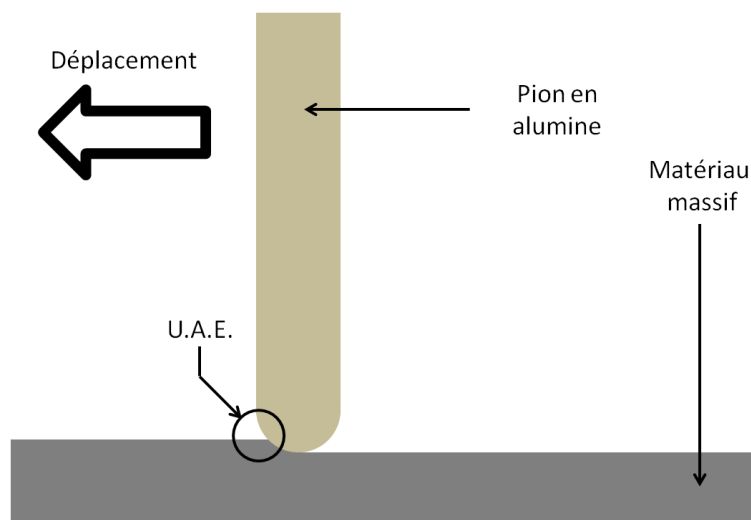


Figure I-16. Représentation schématique de l'usure de la surface de l'échantillon par le déplacement du pion sous potentiel cathodique appliqué.

I.4.1.2 Détermination de l'usure mécanique

Trois potentiels cathodiques sont sélectionnés à partir la courbe de polarisation, à respectivement -1,200, -1,050 et -0,950 V/MSE (Figure I-12). Les coefficients de frottement et les volumes d'usure totaux sont regroupés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2. Coefficients de frottement (μ) et volumes d'usure totaux (V_{tot}) en fonction du potentiel cathodique appliqué.

Potentiel appliqué (V/MSE)	μ	V_{tot} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)
-1,200	$0,67 \pm 0,06$	$25,7 \pm 1,0$
-1,050	$0,57 \pm 0,12$	$8,9 \pm 0,4$
-0,950	$0,79 \pm 0,07$	$20,7 \pm 0,6$

Le minimum d'usure ($8,9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) est obtenu lorsque le frottement s'effectue au potentiel de -1,050 V/MSE. A ce potentiel, le coefficient de frottement est le plus faible (0,57).

Le volume d'usure à -1,200 V/MSE est significativement plus élevé avec $25,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Lors des essais à ce potentiel, un dégagement gazeux a été observé, localisé uniquement au niveau de la trace d'usure et persistant même après l'arrêt du frottement, tant que le potentiel reste appliqué (Figure I-17).

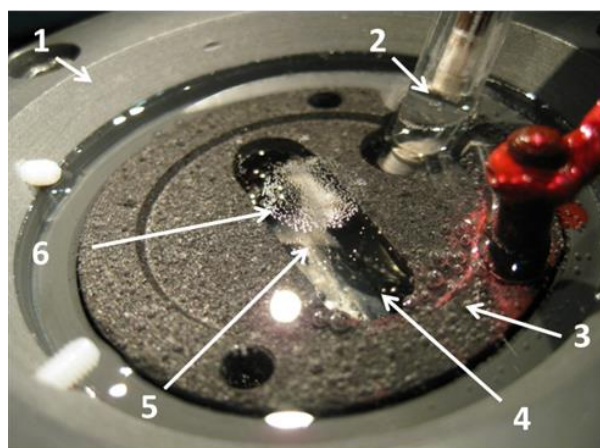


Figure I-17. Observation de la cellule tribo-électrochimique après frottement à -1,200 V/MSE, le potentiel étant toujours appliqué. 1) Bâti de la cellule 2) Electrode de référence (MSE) 3) Contre électrode en graphite 4) Echantillon 5) Trace d'usure 6) Etalement en surface des bulles issues de la trace d'usure.

Le coefficient de frottement atteint une valeur de 0,67 à ce potentiel. Cette augmentation s'explique par la présence de bulles de gaz dans la trace d'usure. Ceci modifie le contact entre le pion et la surface, le transformant en un contact partiellement sec. La lubrification du contact par l'électrolyte est alors dégradée et le coefficient de frottement augmente.

A -0,950 V/MSE, le volume d'usure ($20,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) est aussi plus grand qu'à -1,050 V/MSE. L'essai se déroulant sous polarisation cathodique, cette usure supplémentaire à l'usure mécanique ne peut pas être issue de la dissolution, puisque le courant global est cathodique (Figure I-18).

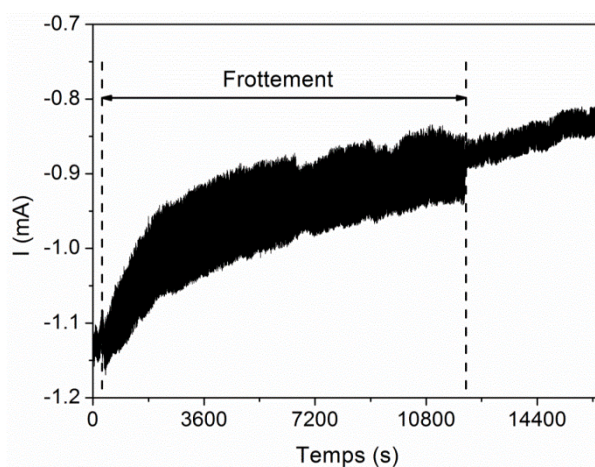


Figure I-18. Evolution du courant pendant le test réalisé à -0,950 V/MSE.

Cependant, au voisinage du potentiel de corrosion (-0,930 V/MSE), la contribution anodique de ce courant cathodique n'est pas négligeable et son activation par le frottement diminue probablement les propriétés mécaniques de la surface. Ceci résulte alors en une usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.).

1.4.1.3 Minimum de la capacité de double couche

Sous polarisation cathodique, l'interface entre le matériau dépourvu de film passif et le milieu est donc constituée uniquement de la double couche, lieu où la différence de potentiel entre le matériau et le solvant est accommodée, assimilable à un condensateur. Dans la littérature, il a été montré que la double couche peut influencer les conditions du contact entre le pion et la surface en augmentant l'épaisseur minimale du film lubrifiant, ce qui diminue la viscosité apparente [71]. L'effet lubrifiant est même d'autant plus intense que la double couche est épaisse, tant que l'épaisseur du film lubrifiant est de moins de 100 nm, condition réalisée dans le contact.

L'étude de l'évolution de l'épaisseur de la double couche a donc été réalisée par spectroscopie d'impédance sur matériau nu. Cet état est obtenu par un préconditionnement cathodique de la surface, assurant la réduction de l'oxyde natif. La fréquence de sollicitation de 500 Hz, déterminée lors d'une étude préliminaire, est utilisée pour obtenir la réponse principale de la double couche. La gamme de potentiel cathodique étudiée est comprise entre -0,950 et -1,400 V/MSE, les pas sont de 10 mV et l'amplitude est de 5 mV_{RMS} [72]. La capacité de la double couche C est obtenue à partir de l'impédance (Annexe C).

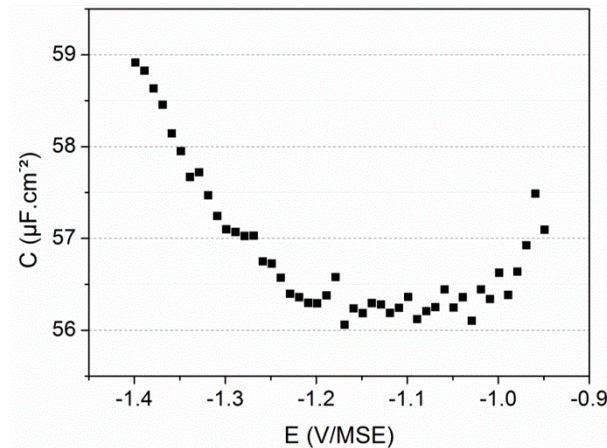


Figure I-19. Evolution de la capacité de double couche C en fonction du potentiel cathodique appliqué.

C présente un minimum entre -1,200 et -1,000 V/MSE (Figure I-19) où les molécules neutres, dans le cas présent il s'agit de molécules d'eau, s'adsorbent préférentiellement sur la surface du matériau [73]. Il est à noter que les deux potentiels cathodiques de -1,200 et -1,050 V/MSE sont situés dans cette gamme de potentiel tandis que celui de -0,950 V/MSE est situé en dehors.

Cette double couche, peut être vue comme un condensateur plan de capacité C , constitué de deux plans parallèles de surface active totale A , séparés d'une distance d [74]. Les différentes grandeurs sont reliées par la relation Eq. I-9 où ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité diélectrique du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹) et la permittivité relative du diélectrique (78,5 pour l'eau).

$$d = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times A}{C} \quad \text{Eq. I-9}$$

Lorsque C est minimale, l'épaisseur de la double couche d est maximale. Par conséquent, l'effet lubrifiant induit par la double couche est maximal dans la gamme de potentiel de -1,200 à -1,000 V/MSE [71].

Mais comment expliquer que le volume d'usure ainsi que le coefficient de frottement soient plus élevés à -1,200 V/MSE ? Ce potentiel se situe en limite cathodique de la gamme de potentiel où C est minimale, alors qu'elle commence à évoluer vers des valeurs plus élevées. Ceci signifie que des espèces chargées sont plus proches de la surface [30]. Pour des potentiels inférieurs à -1,200 V/MSE, la surface est chargée négativement et attire les cations [72,73]. Dans le cas présent, ce sont les protons qui s'adsorbent sur le métal et sont réduits en hydrogène atomique. Leur recombinaison en surface sous forme de dihydrogène génère ainsi un dégagement gazeux, observé à ce potentiel (Figure I-17). Les irrégularités de la surface dans la trace d'usure facilitent et localisent alors la nucléation des bulles. Cependant si l'hydrogène se recombine et s'évacue, une partie peut aussi être absorbée par le matériau et modifier sa résistance à l'usure [28–30].

Pour des potentiels supérieurs à -1,000 V/MSE, la surface est chargée positivement et attire les anions [72,73], ici les anions sulfates. C est alors plus grande [30], ce qui entraîne une moins bonne lubrification au niveau du contact et donc une augmentation du coefficient de frottement, comme observée à -0,950 V/MSE.

Cette approche confirme les valeurs minimales atteintes à -1,050 V/MSE à la fois par le coefficient de frottement et par le volume d'usure totale. Ce dernier est considéré par la suite comme étant uniquement issu de l'usure mécanique V_m , la contribution de l'U.A.E. étant posée comme nulle.

1.4.1.4 Détermination de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.)

Sous polarisation cathodique, à l'exception du potentiel définissant V_m , le volume d'usure totale V_{tot} inclut donc un volume d'usure accélérée par l'électrochimie $V_{U.A.E.}$. Ce dernier rend compte de l'effet de l'électrochimie sur les propriétés mécaniques de la surface du matériau, pouvant modifier sa résistance à l'usure. Il n'est pas déterminé directement mais déduit de V_{tot} et de V_m par la relation Eq. I-10.

$$V_{U.A.E.} = V_{tot} - V_m \quad \text{Eq. I-10}$$

Les coefficients de frottements et les différents volumes d'usure sont rassemblés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3. Coefficients de frottement (μ), volumes d'usure totaux (V_{tot}) et d'usure accélérée par l'électrochimie ($V_{\text{U.A.E.}}$) en fonction du potentiel cathodique appliqué.

Potentiel appliqué (V/MSE)	μ	V_{tot} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	$V_{\text{U.A.E.}}$ ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)
-1,200	$0,67 \pm 0,06$	$25,7 \pm 1,0$	$16,8 \pm 1,4$
-1,050	$0,57 \pm 0,12$	$8,9 \pm 0,4$	--
-0,950	$0,79 \pm 0,07$	$20,7 \pm 0,6$	$11,8 \pm 1,0$

Dans le cas d'une surtension cathodique élevée (-1,200 V/MSE), $V_{\text{U.A.E.}}$ rend compte de l'usure induite à la fois par la moins bonne lubrification du contact, partiellement à sec lié à la présence du dégagement gazeux, et par l'effet de l'hydrogène susceptible d'être absorbé par le matériau.

A l'approche du potentiel de corrosion (-0,950 V/MSE), la contribution anodique du courant lié au frottement devient non négligeable et diminue les propriétés mécaniques de la surface. Ceci résulte ainsi en un volume d'usure accélérée par l'électrochimie $V_{\text{U.A.E.}}$.

Les contributions U.A.E. représentent respectivement jusqu'à 65 et 57% du volume d'usure total pour des potentiels de respectivement -1,200 et -0,950 V/MSE. Ce résultat montre qu'il est nécessaire de sélectionner avec soin le potentiel cathodique utilisé pour déterminer l'usure mécanique en tribocorrosion.

En conclusion, l'étude sous potentiels cathodiques a permis de mettre en évidence un minimum d'usure et de coefficient de frottement pour le potentiel de -1,050 V/MSE et que ce dernier est bien situé dans la gamme de potentiels présentant aussi un minimum de capacité de double couche, capacité obtenue à partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce minimum d'usure est considéré pour la suite comme l'usure mécanique de référence V_m de l'équation Eq. I-7, dépourvu de toute contribution éventuelle issue de l'U.A.E..

Pour des potentiels cathodiques situés de part et d'autre de ce potentiel de référence mécanique, une contribution de l'U.A.E. a été évaluée. Il apparaît que cette contribution est non négligeable puisque qu'elle représente de l'ordre de 60% de l'usure totale. Elle est expliquée par une diminution des propriétés mécaniques de la surface due à l'activation sous frottement de la contribution anodique du courant pour un potentiel cathodique plus faible et par un effet de l'hydrogène (dégagement gazeux et absorption par le matériau) pour un potentiel cathodique plus élevé.

I.4.2 Sous potentiels passifs appliqués

I.4.2.1 Contexte du frottement

Sous potentiel passif appliqué et en dehors de tout frottement, l'acier inoxydable est recouvert d'un film passif, rendant sa dissolution négligeable. En effet, l'évolution du courant $I_{mesuré}$ en fonction du temps sur l'ensemble d'un essai (Figure I-20a) montre que le courant se stabilise à environ 3 μA (densité de courant de 0,3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) avant et après le frottement I_{base} , (valeur en lien avec l'entretien du film passif) alors qu'il atteint 1,5 mA lors du frottement.

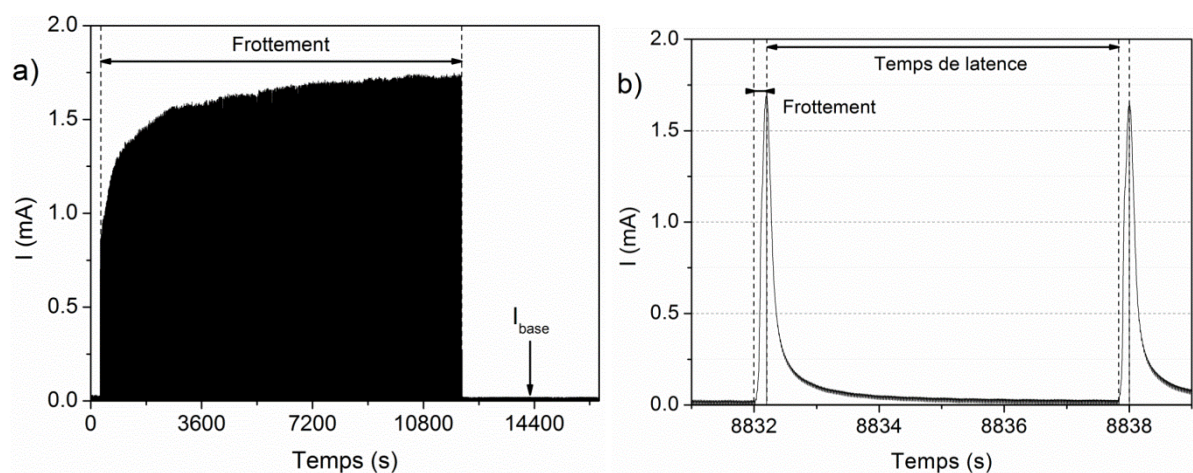


Figure I-20. Evolution du courant en fonction du temps lors d'un essai effectué sous polarisation anodique à -0,050 V/MSE a) sur la totalité de l'expérience et b) sur une durée réduite.

Pendant le frottement, l'usure provoquée par le passage du pion sur la surface peut éliminer partiellement ou totalement cette protection. Des conditions mécaniques suffisamment sévères sont nécessaires pour assurer l'élimination du film passif. Il a ainsi été montré qu'il existe un seuil de force normale au-dessus duquel se produit l'arrachement du film passif, dépendant des matériaux et notamment du rayon de courbure de l'antagoniste [26,34,36,37]. Par exemple, dans le cas d'un acier 316L, une bille en alumine polycristalline de 5 mm de diamètre détruit partiellement le film dès 0,5 N [26,37]. Une bille en corindon de 10 mm de diamètre n'a par contre que peu d'effet sur le film d'un acier 316 pour des forces normales inférieures à 2 N [36]. Lorsque le rayon de courbure du pion atteint 200 mm, une force normale de 5 N est requise pour détruire le film passif obtenu sur un 304L [34]. En se basant sur l'ensemble de ces travaux, ainsi que sur les calculs de Hertz (Annexe A) montrant que la profondeur d'indentation du pion sur la surface 465 nm (voir partie I.2.2.2) est bien plus grande que l'épaisseur du film passif (à environ 10 nm [75]), il peut être considéré dans ce travail qu'un arrachement total du film a lieu à chaque passage du pion sur la surface. Dans

ces conditions, une dissolution du matériau mis à nu a lieu et conduit à une augmentation du courant (Figure I-20b). Cela correspond à la contribution (E.A.U.) de l'équation l'Eq I-7

Une fois le pion passé sur la surface et le frottement interrompu, le film passif se reconstitue, comme en témoigne la décroissance du courant en l'absence de sollicitation mécanique (Figure I-20b). Par ailleurs, le temps de latence de 5,7 s utilisé dans ce chapitre est suffisamment long pour une repassivation complète de la surface car la densité de courant atteinte avant chaque nouveau frottement du pion est compatible avec l'entretien du film passif, de l'ordre de $2 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Or la présence d'un oxyde/film passif peut aussi modifier les propriétés mécaniques de la surface selon différentes manières rapportées dans la littérature :

- Un oxyde, plus dur que le métal dont il est issu, peut durcir le matériau lorsqu'il le recouvre, c'est l'effet Roscoe [76,77].
- L'oxyde peut engendrer des contraintes résiduelles dans le métal sous-jacent [78].
- Le film passif, en particulier sa partie oxyde, est de nature à empêcher l'émergence des dislocations en surface du matériau, inhibant donc leur annihilation [9,35,45]. L'accumulation des dislocations sous le film provoquerait alors différents phénomènes, tels qu'un écrouissage [10], voire une transformation de phase. Ainsi, pour une sollicitation mécanique donnée, la transformation de l'austénite en martensite au cours du frottement peut être observée sous potentiel passif appliqué, alors que ce n'est pas le cas sous polarisation cathodique [9,35,45].

L'ensemble de ces modifications des propriétés mécaniques superficielles, sont susceptibles d'intervenir sur l'usure issue de la synergie via la composante U.A.E. de l'Eq I-7.

Le contexte dans lequel se produit le frottement est schématisé ci-dessous (Figure I-21). Les différentes contributions à l'usure totale y sont reportées.

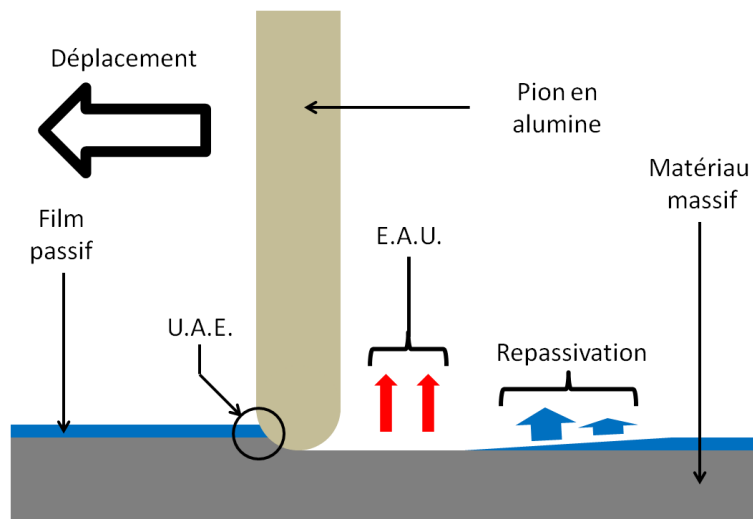


Figure I-21. Représentation schématique de l'usure de la surface de l'échantillon par le déplacement du pion sous potentiel passif appliqué.

L'équation générale de l'usure prend donc la forme suivante (Eq. I-11) :

$$V_{tot} = V_m + V_{U.A.E.} + V_{E.A.U.} \quad \text{Eq. I-11}$$

La sévérité de la dissolution se produisant lorsque le matériau est mis à nu (E.A.U.) ainsi que la nature du film passif reconstruit pendant le temps de latence, et donc les propriétés mécaniques de la surface (U.A.E.), sont affectées par les conditions électrochimiques. L'évolution des composantes de la synergie est étudiée via les trois potentiels passifs choisis.

1.4.2.2 Coefficients de frottement et volumes d'usure totale

Une première approche consiste à considérer les indicateurs globaux du frottement, à savoir les coefficients de frottement rendant compte des conditions dans le contact et les volumes d'usure totale (Tableau I-4).

Tableau I-4. Coefficients de frottement (μ) et volumes d'usure totaux (V_{tot}) en fonction du potentiel passif appliqué.

Potentiel appliqué (V/MSE)	μ	V_{tot} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)
-0,710	$0,58 \pm 0,05$	$36,0 \pm 0,1$
-0,415	$0,65 \pm 0,06$	$40,4 \pm 4,5$
-0,050	$0,67 \pm 0,12$	$38,3 \pm 2,0$

En se basant sur les résultats de SIE (voir partie I.3.4), et les travaux de Olefjord et Wegrelius [67], l'épaisseur de la partie oxyde du film passif est d'autant plus grande que le potentiel passif appliqué est élevé : la force motrice de la croissance de l'oxyde étant alors supérieure. L'augmentation du coefficient de frottement avec le potentiel passif appliqué, de 0,58 à -0,710 V/MSE à 0,67 à -0,050 V/MSE, pourrait dès lors être liée à un oxyde plus épais, nécessitant des forces tangentielles plus élevées pour être éliminé par le pion. Le volume d'usure totale présente quant à lui un maximum à -0,415 V/MSE qui ne peut être expliqué qu'à partir de l'étude des différentes contributions à l'usure.

I.4.2.3 Détermination de l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.)

Lorsque le frottement se produit sous potentiel passif appliqué, le courant mesuré est anodique, et voit son amplitude augmenter de près de six ordres de grandeur (Figure I-20). Il est lié à la dissolution du matériau mis à nu (pouvant donc être converti en volume usé). Pour quantifier cette évolution, $I_{\text{frottement}}$ est calculé comme la différence entre le courant mesuré $I_{\text{mesuré}}$ et le courant de base I_{base} (Eq. I-12).

$$I_{\text{frottement}} = I_{\text{mesuré}} - I_{\text{base}} \quad \text{Eq. I-12}$$

Puisque I_{base} est négligeable aux potentiels passifs, il y a égalité entre $I_{\text{mesuré}}$ et $I_{\text{frottement}}$. La nette augmentation de $I_{\text{frottement}}$ durant les 500 premières secondes du frottement, observable sur la Figure I-20 dans le cas d'un potentiel imposé égal à -0,050 V/MSE, est liée à l'étape de rodage pendant laquelle s'effectue la conformation entre les surfaces antagonistes. Par la suite, l'usure ayant atteint le régime permanent, $I_{\text{frottement}}$ augmente moins significativement.

La méthode communément utilisée pour déterminer $V_{\text{E.A.U.}}$ consiste à intégrer l'ensemble des charges mesurées en raisonnant sur le courant moyen [7–18,47,48,50,55]. Or dans le cadre de ce manuscrit, chaque passage du pion sur l'échantillon est similaire à un essai de rayure sur une surface repassivée. En effet, une observation sur une échelle de temps plus dilatée de la Figure I-20a révèle des transitoires de courant (Figure I-22) pouvant être séparés en deux parties, relatives aux différentes phases du mouvement alternatif du tribomètre.

Dans un premier temps, une augmentation rapide de $I_{\text{frottement}}$ est observée pendant la sollicitation mécanique, d'autant plus marquée que le potentiel passif appliqué est élevé (Figure I-23). Elle est reliée aux processus de dissolution se produisant sur la surface mise à nu par le frottement, contribuant ainsi à l'usure du matériau.

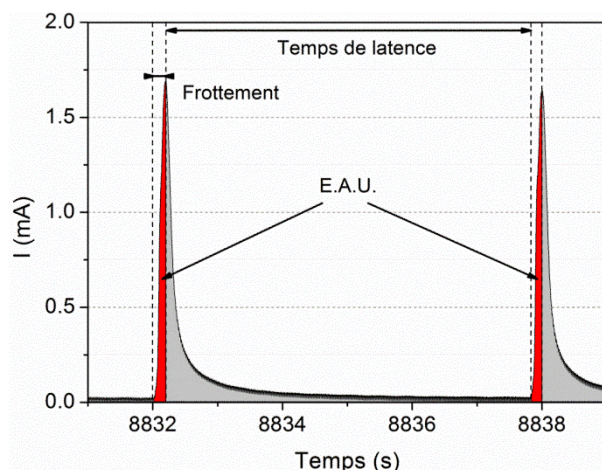


Figure I-22. Détail de l'évolution du courant en fonction du temps lors d'un essai effectué sous polarisation anodique à $-0,050$ V/MSE.

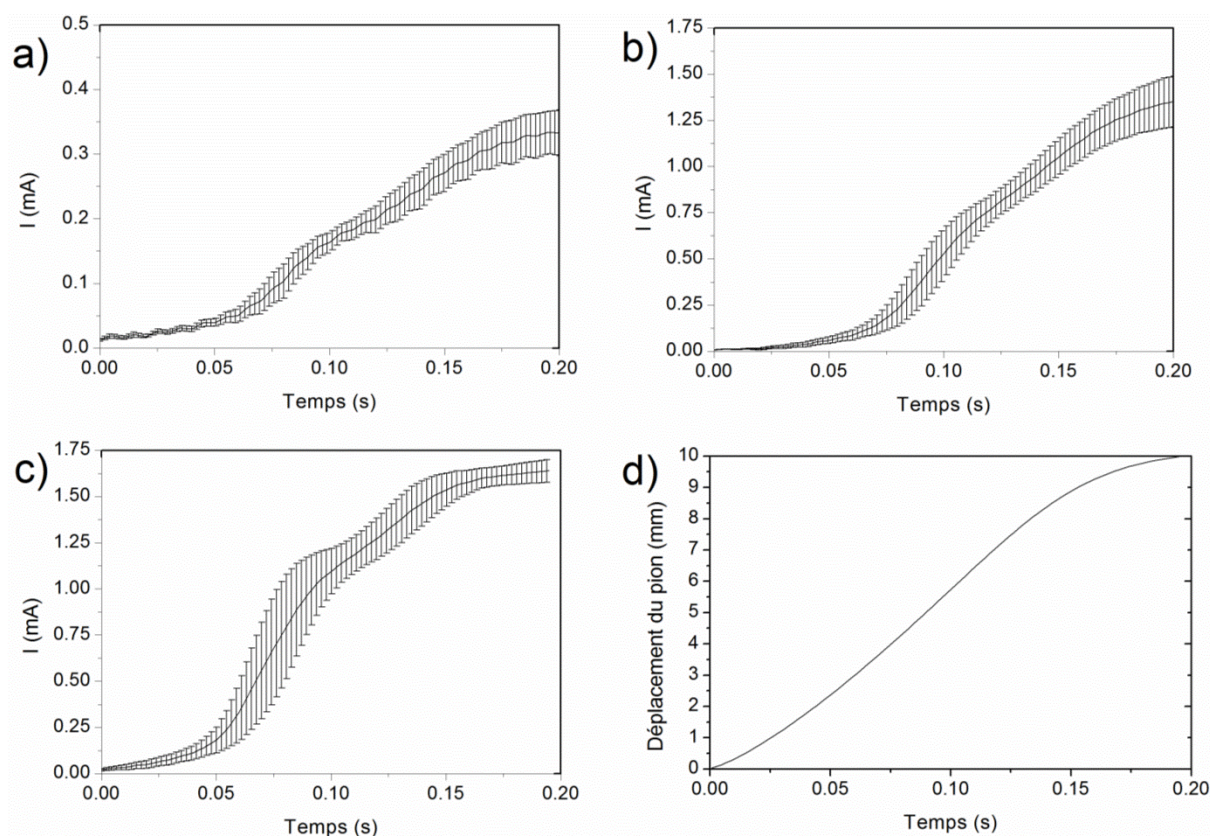


Figure I-23. Exemples d'évolutions du courant pendant la phase de dépassement pour l'acier inoxydable ferritique aux potentiels imposés de a) $-0,710$, b) $-0,415$ et c) $-0,050$ V/MSE (Courbes moyennes obtenues après 2 h de frottement) et d) position du pion dans la trace d'usure en fonction du temps de frottement.

Il est à noter qu'au cours du régime uniforme de déplacement du pion compris entre 0,05 et 0,15 s (Figure I-23d), une rupture de pente apparaît sur les courbes de variation du courant (Figure I-23a, b et c) en fonction du temps vers 0,10 s. Ceci traduit l'activation des

mécanismes de repassivation sur la zone frottée, alors même que le pion continue d'avancer sur la surface [79].

Dans un second temps, pendant la période de latence, la diminution de $I_{frottement}$ est attribuée à la fois à des phénomènes faradiques et non faradiques [53,80] :

- Les phénomènes faradiques sont liés à l'oxydoréduction comme la dissolution/repassivation (oxydation) du matériau et la réduction de l'électrolyte.
- Les phénomènes non faradiques ne mettent pas en jeu de transfert d'électrons à l'interface entre le matériau et le milieu, il s'agit principalement du chargement/déchargement de la double couche [24,34,53,80].

Faute de pouvoir découpler ces deux types de phénomènes pendant le temps de latence, de nombreux travaux [24,34,79–83] ne considèrent que les phénomènes faradiques, et parmi ceux-ci, uniquement la dissolution du matériau et la croissance de l'oxyde (repassivation). Des tentatives de quantification relative de ces deux contributions ont même été effectuées [24,80,83]. Elles montrent que la part de la dissolution, contribuant à l'usure, est marginale. Elle a été évaluée à 15% sur du fer en milieu acide [80], à 10% sur CoCrMo dans un liquide physiologique [24] ou est négligeable sur acier inoxydable 304L en milieu basique [83]. La part de la repassivation, ne contribuant pas à l'usure, représenterait donc la majorité des charges du transitoire de courant pendant le temps de latence.

Il est donc inapproprié de considérer l'ensemble des charges, qu'elles soient libérées pendant le frottement ou le temps de latence, en utilisant le courant moyen. Seules les charges libérées pendant la sollicitation mécanique doivent être prises en compte pour $V_{E.A.U.}$ [25,28]. Le fait que le temps de latence de 5,7 s permette une repassivation complète de la surface entre chaque passage du pion (Figure I-22) assure en outre que $I_{frottement}$ mesuré pendant les mouvements du tribomètre n'est relié qu'à la dissolution du matériau mis à nu. La rayure étant répétée 2000 fois au cours d'une expérience, les charges $Q_{frottement,i}$ (aires rouges sur la Figure I-22) sont calculées en intégrant $I_{frottement}$ uniquement sur chacune des (i) périodes de mouvement du tribomètre avec la relation Eq. I-13.

$$Q_{frottement,i} = \int_{t_{début,i}}^{t_{fin,i}} I_{frottement,i}(t) dt \quad \text{Eq. I-13}$$

L'évolution des $Q_{frottement,i}$ en fonction du nombre de cycles est représentée à la Figure I-24 pour trois expériences menées à -0,710, -0,415 et -0,050 V/MSE.

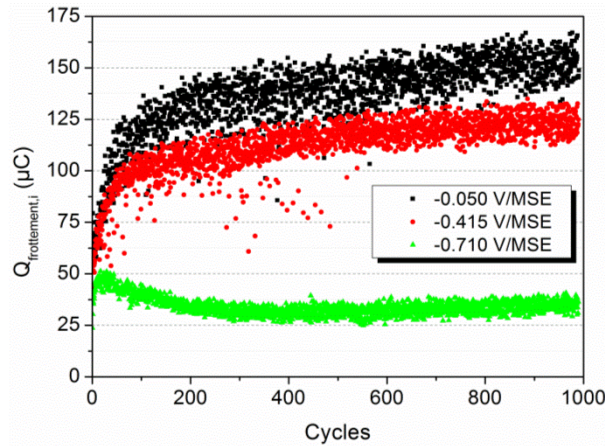


Figure I-24. $Q_{frottement,i}$ pour des expériences réalisées aux 3 différents potentiels passifs. Chaque symbole représente la quantité de charge prise en compte pour l'E.A.U. pour un mouvement du tribomètre.

L'ensemble de ces charges est uniquement attribué à l'activité de la trace d'usure en supposant le reste de la surface protégée par un film passif. $Q_{frottement,i}$ augmente avec le potentiel passif. L'évolution de $Q_{frottement,i}$ est similaire pour -0,415 et -0,050 V/MSE où après une forte croissance pendant la période de rodage, l'augmentation est plus modérée une fois l'accommodation des surfaces effectuée. Par contre, l'évolution est différente à -0,710 V/MSE où après une diminution consécutive à la période de rodage, $Q_{frottement,i}$ se stabilise dès lors que l'usure se produit dans le régime permanent à des valeurs très inférieures à celles des autres potentiels passifs. Ceci est lié au fait que le potentiel est localisé dans le domaine prépassif à une valeur relativement proche du domaine de dissolution anodique (centré autour de -0,865 V/MSE voir Figure I-12) tandis que les autres potentiels passifs sont placés dans le domaine passif à des surtensions plus élevées car plus éloignées de E_{corr} .

Les charges de frottement cumulées $Q_{frottement}$ sont ensuite calculées sur l'expérience entière (Eq. I-14).

$$Q_{frottement} = \sum Q_{frottement,i} \quad \text{Eq. I-14}$$

Malgré la dispersion des valeurs de $Q_{frottement,i}$ (Figure I-24), leur somme cumulée augmente clairement d'autant plus vite que le potentiel passif appliqué est élevé (Figure I-25).

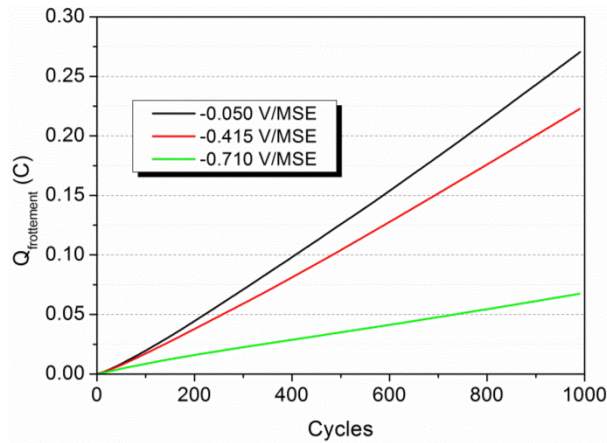


Figure I-25. Evolution de $Q_{\text{frottement}}$ au cours d'expériences réalisées aux 3 différents potentiels passifs.

Elles sont ensuite converties en volumes d'usure $V_{E.A.U.}$ avec la loi de Faraday (Eq. I-15)

$$V_{E.A.U.} = \frac{Q_{\text{frottement}} \times M_{eq}}{n_{eq} \times F \times \rho} \quad \text{Eq. I-15}$$

F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), ρ la densité de l'alliage ($7,7 \text{ g.cm}^{-3}$ [32]) et M_{eq} la masse molaire équivalente de l'alliage donnée par l'équation Eq. I-16 [11].

$$M_{eq} = \sum x_i M_i \quad \text{Eq. I-16}$$

Les fractions molaires x_i et les masses molaires M_i sont celles des éléments chimiques prépondérants dans l'alliage. Le matériau étudié contient 98,8% massique de fer et de chrome en éléments d'alliage (Tableau I-1) dont les masses molaires respectives sont de $55,8452$ et $51,9962 \text{ g.mol}^{-1}$. Seuls ces éléments sont considérés pour le calcul de M_{eq} qui aboutit à $55,18 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le nombre de charges équivalent de l'alliage n_{eq} peut être estimé de la même façon en utilisant l'équation Eq. I-17 [11].

$$n_{eq} = \sum x_i n_i \quad \text{Eq. I-17}$$

Les x_i représentent les fractions molaires et n_i les nombres de charges des ions issus de la dissolution des éléments chimiques prépondérants dans l'alliage. En supposant que seuls le fer et le chrome sont dissous pour former respectivement les cations Fe^{2+} et Cr^{3+} [25], n_{eq} est estimé à 2,17.

Les volumes d'usure par E.A.U. sont donc obtenus pour les trois potentiels passifs étudiés (Tableau I-5). Comme attendu, $V_{E.A.U.}$ augmente avec le potentiel passif appliqué.

Tableau I-5. Coefficients de frottement (μ) et volumes d'usure totaux (V_{tot}), d'électrochimie accélérée par l'usure ($V_{E.A.U.}$) et de dissolution (V_{diss}) en fonction du potentiel passif appliqué. La mention neg. signifie négligeable.

Potentiel appliqué (V/MSE)	μ	V_{tot} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	$V_{E.A.U.}$ ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	V_{diss} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)
-0,710	$0,58 \pm 0,05$	$36,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	neg.
-0,415	$0,65 \pm 0,06$	$40,4 \pm 4,5$	$7,8 \pm 0,3$	neg.
-0,050	$0,67 \pm 0,12$	$38,3 \pm 2,0$	$8,8 \pm 0,6$	neg.

I.4.2.4 Détermination de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.)

Sous potentiels passifs appliqués, $V_{U.A.E.}$ rend compte de l'effet du film passif sur les propriétés mécaniques de la surface du matériau. Comme pour les potentiels cathodiques, il est déterminé par différence une fois les différents volumes d'usure connus. Il est obtenu dans le cas présent par l'équation (Eq. I-18).

$$V_{U.A.E.} = V_{tot} - V_m - V_{E.A.U.} \quad \text{Eq. I-18}$$

Les résultats sont regroupés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6. Coefficients de frottement (μ) et volumes d'usure totaux (V_{tot}), d'usure accélérée par l'électrochimie ($V_{U.A.E.}$), d'électrochimie accélérée par l'usure ($V_{E.A.U.}$) et de dissolution (V_{diss}) en fonction du potentiel passif appliqué. La mention neg. signifie négligeable.

Potentiel appliqué (V/MSE)	μ	V_{tot} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	$V_{U.A.E.}$ ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	$V_{E.A.U.}$ ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	V_{diss} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)
-0,710	$0,58 \pm 0,05$	$36,0 \pm 0,1$	$24,8 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,1$	neg.
-0,415	$0,65 \pm 0,06$	$40,4 \pm 4,5$	$23,7 \pm 5,2$	$7,8 \pm 0,3$	neg.
-0,050	$0,67 \pm 0,12$	$38,3 \pm 2,0$	$20,6 \pm 3,0$	$8,8 \pm 0,6$	neg.

L'augmentation de l'épaisseur de la partie oxyde du film passif pour des potentiels passifs appliqués croissants, mise en évidence par SIE (voir partie I.3.4), améliore les propriétés mécaniques de la surface et entraîne une diminution de l'U.A.E..

I.4.3 Sous potentiel imposé dans le domaine de dissolution anodique

I.4.3.1 Détermination des composantes de l'usure

Dans le domaine de dissolution anodique, la détermination des différentes composantes de l'usure s'effectue toujours selon la relation Eq. I-19.

$$V_{tot} = V_m + V_{diss} + V_{E.A.U.} + V_{U.A.E.} \quad \text{Eq. I-19}$$

Aucun film passif n'étant présent, la composante de dissolution généralisée V_{diss} n'est plus négligeable, la surface de l'acier inoxydable ferritique subit donc une dissolution continue, à la valeur de potentiel sélectionnée (-0,865 V/MSE). Dans le cas d'essais électrochimiques classiques, le courant diminue légèrement au cours du temps (Figure I-26a), traduisant une limitation de la dissolution par le transfert de masse. Les espèces ioniques produites en surface (Fe^{2+} , Cr^{3+}), diffusent alors vers le volume de la solution avec une cinétique donnée. Sous agitation, induite par le mouvement du pion sans contact avec la surface, le courant de dissolution augmente d'environ 30% par rapport au cas précédent (Figure I-26a). En effet, le renouvellement de l'électrolyte, en augmentant le gradient de concentration en espèces dissoutes au niveau de la surface, accélère leur diffusion loin de celle-ci et augmente ainsi les cinétiques de dissolution.

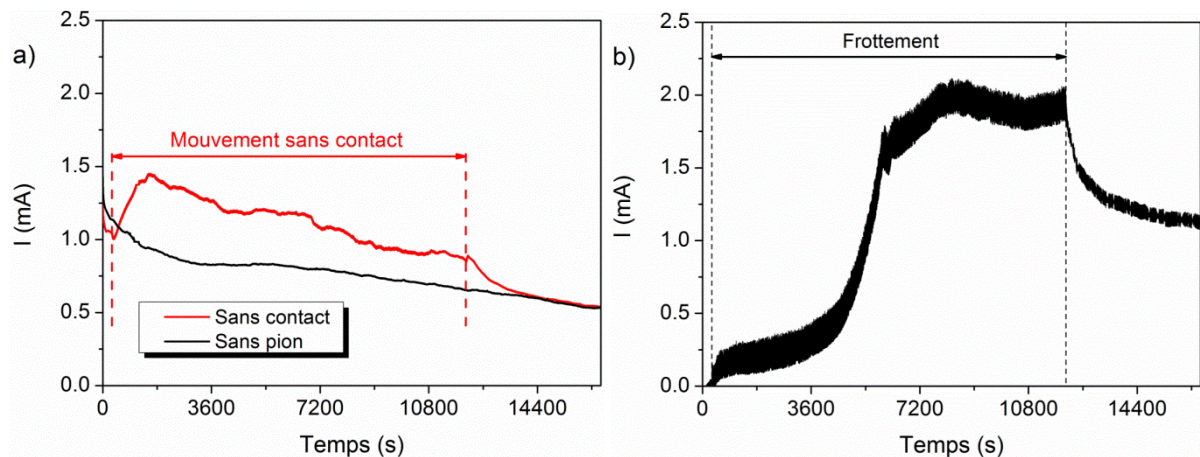


Figure I-26. Evolutions du courant pour une polarisation à -0,865 V/MSE a) sans pion (courbe noire) ou avec mouvement du pion sans toucher la surface (courbe rouge) et b) au cours de l'essai de tribocorrosion.

Dans l'équation générale de l'usure (Eq. I-19), la dissolution généralisée va donc correspondre à un volume de perte de matière homogène sur toute la surface de l'échantillon au contact de l'électrolyte (zone verte dans la Figure I-27).

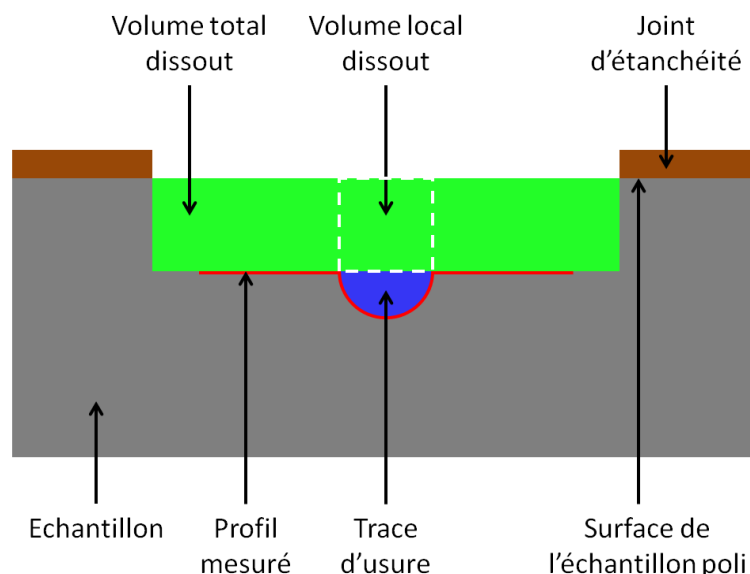


Figure I-27. Représentation schématisée de l'usure de la surface de l'échantillon sous potentiel imposé dans le domaine de dissolution anodique.

Lors du frottement, les fluctuations de courant induites par le passage du pion, liées à l'électrochimie accélérée par l'usure, restent bien inférieures au courant de dissolution généralisée (Figure I-26b). Il n'est donc pas possible d'isoler précisément la contribution de l'E.A.U. de la composante de dissolution généralisée. Ces deux composantes sont donc déterminées de façon globale $V_{diss \& \ E.A.U.}$, la part de la dissolution généralisée étant majoritaire.

Concernant les contributions mécaniques, le volume mécanique de référence est égal à celui déterminé dans le régime cathodique à -1,050 V/MSE, V_m . De plus, l'intense dissolution du matériau est susceptible de diminuer les propriétés mécaniques de la surface, donnant lieu à une usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.).

Les conditions de frottement peuvent donc être schématisées ainsi à la Figure I-28 et l'équation reliant le volume d'usure aux différentes contributions s'écrit (Eq. I-20) :

$$V_{tot} = V_m + V_{U.A.E.} + V_{diss \& \ E.A.U.} \quad \text{Eq. I-20}$$

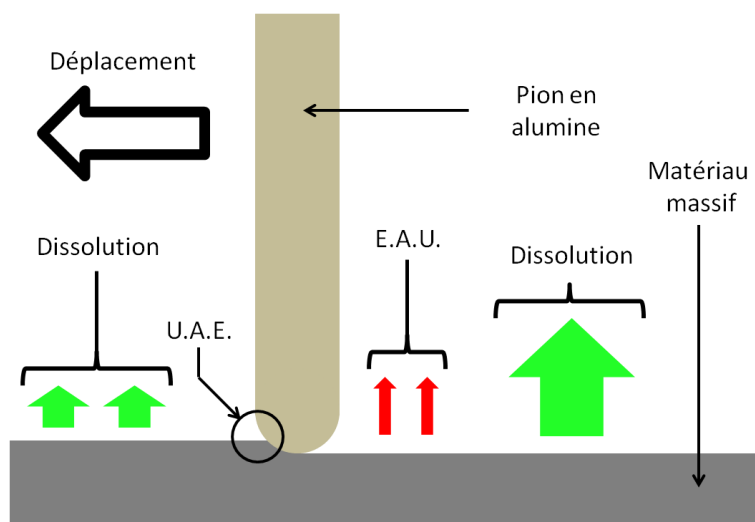


Figure I-28. Représentation schématique de l'usure de la surface de l'échantillon par le déplacement du pion sous potentiel imposé dans le domaine de dissolution anodique.

Sur la Figure I-26b, la variation de courant pendant l'application du frottement et après son arrêt peut être interprétée en trois points :

- jusqu'à 6000 s, l'augmentation du courant sous frottement se produit en lien avec l'accélération de la dissolution sous l'agitation de l'électrolyte par le pion, par l'augmentation de la surface développée au niveau de la trace d'usure et par un effet géométrique de pointes au niveau de la surface dissoute.
- de 6000 à 19800 s, le courant tend à se stabiliser pour des valeurs proches de 2 mA, le régime permanent d'usure/de dissolution étant alors atteint. A l'instar de ce qui a été observé sur la Figure I-26a, la quantité d'espèces dissoutes en solution (Fe^{2+} , Cr^{3+}) doit atteindre des valeurs induisant à nouveau une limitation de la dissolution par le transfert de masse.
- après 19800 s, le courant diminue suite à l'arrêt du tribomètre. En l'absence d'agitation de la solution, la limitation des cinétiques de dissolution par le transfert de masse réopère. Le courant se stabilise alors vers 1,1 mA, intensité supérieure à celle d'avant frottement. Ceci peut s'expliquer par une surface développée supérieure à celle de la surface polie initiale, par des effets géométriques de pointes issues de la dissolution, ou encore par une augmentation de l'agressivité du milieu au potentiel étudié suite à une modification de la composition chimique de l'électrolyte.

I.4.3.2 Quantification des composantes de l'usure

Comme énoncé précédemment, la détermination du volume de dissolution total de l'échantillon (zone verte sur la Figure I-27) s'effectue en considérant la globalité des charges $Q_{\text{diss_tot}}$ par intégration du courant mesuré $I_{\text{mesuré}}$ (Eq. I-21).

$$Q_{diss_tot} = \int I_{mesuré}(t) dt \quad \text{Eq. I-21}$$

Afin de pouvoir effectuer une comparaison homogène avec les essais réalisés aux autres potentiels imposés, il est nécessaire de ne considérer que les charges de dissolution localisées au niveau de la trace d'usure Q_{diss_loc} . Elles sont donc obtenues (Eq. I-22) relativement à l'aire finale de la trace d'usure W_f en supposant une distribution uniforme du courant sur la surface du matériau au contact de l'électrolyte A_0 .

$$Q_{diss_loc} = \frac{W_f}{A_0} \times Q_{diss_tot} \quad \text{Eq. I-22}$$

Q_{diss_loc} est ensuite convertie en volume issu de la dissolution généralisée et de l'E.A.U. avec la loi de Faraday (Eq. I-15) $V_{diss \& E.A.U.}$ à $6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, rendant compte du volume dissout à l'aplomb de la trace d'usure en prenant la surface initialement polie comme référence (Figure I-27). Le volume de la trace d'usure V_{trace} est mesuré par profilométrie ($24,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) en prenant la surface dissoute comme référence (ligne rouge sur la Figure I-27). La somme de ces deux termes (Eq. I-23) permet de calculer le volume d'usure totale local (i.e. à l'aplomb de la trace d'usure et en considérant la surface polie comme référence) à $30,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$.

$$V_{tot} = V_{trace} + V_{diss \& E.A.U.} \quad \text{Eq. I-23}$$

Le terme rendant compte de l'usure accélérée par l'électrochimie $V_{U.A.E.}$ est obtenu, quant à lui, à partir de l'équation Eq. I-24, à $15,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$.

$$V_{U.A.E.} = V_{trace} - V_m \quad \text{Eq. I-24}$$

La perte de matière due à la diminution des propriétés mécaniques de la surface sous l'effet de la dissolution généralisé $V_{U.A.E.}$ est 2,5 fois plus grande que celle issue de la dissolution du matériau $V_{diss \& E.A.U.}$. L'aspect mécanique de l'usure est donc prépondérant à ce potentiel.

Il est même possible de proposer une explication physique à l'U.A.E. en se basant sur la profondeur de matériau éliminée à chaque passage du pion sur la surface par dissolution ou mécaniquement.

Dans un premier temps, l'estimation de la profondeur dissoute à chaque temps de latence se fait comme suit. Tout d'abord, les charges libérées pendant l'ensemble du frottement (mouvements + temps de latence) Q_{diss_tot} sont calculées par intégration du courant mesuré (Eq. I-25).

$$Q_{diss_tot} = \int_{début \text{ frottement}}^{fin \text{ frottement}} I_{mesuré}(t) dt \quad \text{Eq. I-25}$$

Elles sont ensuite calculées au prorata de la surface usée finale pour ne considérer que les charges locales de dissolution dues au frottement (Eq. I-22), puis converties en volume

dissout V par la loi de Faraday (Eq. I-15). La profondeur dissoute pendant chaque temps de latence p est alors obtenue en divisant ce volume par la surface finale de la trace d'usure W_f (pour aboutir à une hauteur), elle-même divisée par le nombre de passage du pion sur la surface n , ici égal à 2000 (Eq. I-26).

$$p = \frac{V}{W_f \times n} \quad \text{Eq. I-26}$$

Dans un second temps, l'estimation de la profondeur éliminée mécaniquement est obtenue comme suit. D'une manière analogue au volume dissout, le volume de la trace d'usure est divisé la surface finale de la trace d'usure puis par le nombre de passage du pion sur la surface (Eq. I-26).

L'épaisseur dissoute en 5,7 s (correspondant au temps de la latence) est ainsi estimée à 0,2 nm. Elle est inférieure à l'épaisseur arrachée en une passe par le pion qui est de l'ordre de 1,4 nm. Le pion avance donc principalement dans de la matière superficielle dont les propriétés mécaniques, à l'intérieur de chaque grain, n'ont pas été amoindries par la dissolution. Par contre, la dissolution localisée aux joints de grains ou interphases matrice/carbure est, quant à elle, susceptible de résulter en une usure supplémentaire issue de l'U.A.E..

I.4.4 Bilan de la méthode d'étude de la tribocorrosion en potentiel imposé

La méthode d'évaluation du comportement en tribocorrosion d'un matériau passivable sous potentiel imposé, détaillée dans ce chapitre, repose sur la relation Eq. I-27.

$$V_{tot} = V_m + V_{U.A.E.} + V_{E.A.U.} + V_{diss} \quad \text{Eq. I-27}$$

Chacune des contributions à l'usure est déterminée suivant le potentiel appliqué auquel s'opère le frottement, respectivement cathodique (voir partie I.4.1), passif (voir partie I.4.2), ou de dissolution anodique (voir partie I.4.3). Comme décrit précédemment (voir partie I.4.1.2), l'usure mécanique est déterminée à -1,050 V/MSE et sa valeur est considérée constante quel que soit le potentiel considéré. Les valeurs des coefficients de frottement et des volumes d'usure sont rassemblées dans le Tableau I-7.

Tableau I-7. Coefficients de frottement (μ) et volumes d'usure totaux (V_{tot}), d'usure accélérée par l'électrochimie ($V_{\text{U.A.E.}}$), d'électrochimie accélérée par l'usure ($V_{\text{E.A.U.}}$) et de dissolution (V_{diss}) en fonction du potentiel appliqué. La mention neg. signifie négligeable.

Potentiel appliqué (V/MSE)		μ	V_{tot} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	$V_{\text{U.A.E.}}$ ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	$V_{\text{E.A.U.}}$ ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)	V_{diss} ($10^{-3} \cdot \text{mm}^3$)
Domaine cathodique	-1,200	$0,67 \pm 0,06$	$25,7 \pm 1,0$	$16,8 \pm 1,4$	--	--
	-1,050	$0,57 \pm 0,12$	$8,9 \pm 0,4$	--	--	--
	-0,950	$0,79 \pm 0,07$	$20,7 \pm 0,6$	$11,8 \pm 1,0$	--	--
Dissolution	-0,865	$0,84 \pm 0,13$	$30,5 \pm 1,8$	$15,6 \pm 1,3$	$6,0 \pm 0,1$	
Domaine passif	-0,710	$0,58 \pm 0,05$	$36,0 \pm 0,1$	$24,8 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,1$	neg.
	-0,415	$0,65 \pm 0,06$	$40,4 \pm 4,5$	$23,7 \pm 5,2$	$7,8 \pm 0,3$	neg.
	-0,050	$0,67 \pm 0,12$	$38,3 \pm 2,0$	$20,6 \pm 3,0$	$8,8 \pm 0,6$	neg.

Les données (Tableau I-7) sont également représentées sous forme graphique à la Figure I-29.

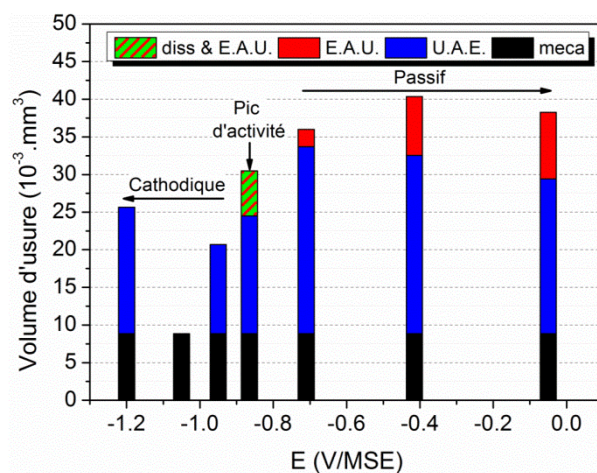


Figure I-29. Détail de la composition des volumes d'usure.

Les résultats montrent que l'U.A.E. est responsable, dans le domaine cathodique, des usures supplémentaires à l'usure mécanique, observées à -1,200 et -0,950 V/MSE, liées respectivement à un effet de l'hydrogène et à l'activation de la composante anodique du courant par le frottement sur les propriétés mécaniques de la surface.

Pour un potentiel choisi dans le domaine de dissolution anodique du matériau, la dissolution contribue majoritairement à l'usure en diminuant les propriétés mécaniques de la surface (U.A.E.). En effet, le volume d'usure par dissolution, qu'elle soit généralisée ou associée à l'E.A.U., est 2,5 fois moins élevé.

Lorsqu'un potentiel passif est appliqué, le matériau se recouvre d'un film passif. Ce dernier limite la dissolution tant qu'il est présent et sa nature influence les propriétés mécaniques de la surface du matériau et donc du contact. Dans ces conditions, l'U.A.E. est maximale, induisant un volume total usé plus élevé que pour les domaines cathodiques ou de dissolution anodique (Tableau I-7). Ainsi la présence du film passif est plus délétère pour la tenue en tribocorrosion que la fragilisation par hydrogène ou même la dissolution généralisée. L'étude de l'effet de synergie avec le potentiel passif appliqué permet de quantifier les évolutions des deux composantes de l'effet de synergie.

Les résultats (Figure I-29) indiquent une augmentation de $V_{E.A.U.}$ avec le potentiel passif, passant de 6 à 23% de l'usure totale. A l'opposé, des études menées sur des aciers inoxydables ferritiques dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M, conditions proches des expériences menées dans ce manuscrit, ont montré une diminution du courant, et donc du volume d'usure associé, pour des potentiels passifs croissants [11,47]. Jemmely et al. [11], proposent ainsi que la dissolution du matériau est plus intense à bas qu'à haut potentiel passif pour expliquer cette évolution. Cependant ces résultats vont à l'encontre des résultats obtenus ici mais aussi de travaux décrivant des réactions d'oxydation plus intenses sur le matériau brut exposé à l'électrolyte pendant le frottement sous l'effet de la plus grande surtension anodique [14,15,24,54]. Stemp et al. avancent quant à eux l'hypothèse d'une surface qui n'est que partiellement dépassivée sous frottement avec l'augmentation de la surtension anodique dans le plateau passif [47]. Il semble cependant improbable que ce soit le cas, car avec une bille de 6 mm de diamètre frottant sous une force normale de 5 N dans leur montage expérimental, la contrainte maximale de Hertz est supérieure à 1300 MPa. Une explication de ces observations pourrait découler de l'agressivité du milieu utilisé dans ces deux études. En effet, les densités de courant des « plateaux passifs » discutés se situent vers $30\text{--}50 \mu\text{A.cm}^{-2}$, au-delà de quelques $\mu\text{A.cm}^{-2}$, valeur classiquement admise pour déterminer un domaine passif.

Dans le même temps, contrairement à l'E.A.U., la contribution de l'U.A.E. chute de 69 à 54% de l'usure totale. La partie oxyde du film passif étant plus significative à potentiel passif élevé [67], elle pourrait diminuer l'usure par durcissement de la surface [76,77].

Les évolutions contraires de l'E.A.U. et de l'U.A.E. influencent l'usure totale qui présente un maximum au milieu de la plage de potentiels passifs étudiés à -0,415 V/MSE.

I.5 Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, l'influence du caractère oxydant du milieu a été étudiée sur le comportement à la tribocorrosion d'un acier inoxydable ferritique. Pour ce faire, la caractérisation tribo-électrochimique du matériau a été menée en milieu acide sulfurique 0,02 M à température ambiante sous frottement alternatif d'un pion inerte en corindon. Afin de dégager la contribution de chacune des composantes de l'usure, des essais de tribocorrosion ont été réalisés à différents potentiels, sélectionnés à partir de la courbe de polarisation du matériau.

Le volume d'usure mécanique, correspondant à l'usure se produisant au minimum d'interaction entre le matériau et le milieu, a été obtenu pour une valeur de potentiel cathodique où la capacité de double couche est minimale. En effet, la quantité d'espèces ioniques susceptible d'agir sur la surface, à proximité de celle-ci, est alors minimale. De plus, l'épaississement de la double couche peut concourir à la lubrification au niveau du contact. En dehors de ce potentiel, l'usure n'est plus minimale et augmente à cause de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.). Elle correspond à un effet de l'hydrogène sur le matériau pour un potentiel inférieur au potentiel de détermination de la référence mécanique et correspond à l'activation de la composante anodique du courant sous frottement pour un potentiel cathodique proche du potentiel de corrosion. La détermination de cette usure mécanique dans le domaine cathodique est essentielle pour quantifier l'usure issue de la synergie et est considérée constante sur toute la gamme de potentiel étudiée.

Lorsque le frottement se produit en situation de dissolution généralisée, celle-ci participe majoritairement à l'usure en diminuant les propriétés mécaniques de la surface plutôt que par simple dissolution de celle-ci.

L'étude s'est ensuite focalisée sur le comportement à la tribocorrosion en fonction du potentiel passif appliqué, la dissolution étant alors limitée par la présence du film passif. Or sa présence augmente sensiblement l'U.A.E. par rapport au domaine cathodique et ou de dissolution anodique : le film passif est donc délétère pour la tenue à la tribocorrosion. Cependant, l'U.A.E. diminue pour un potentiel passif appliqué croissant car l'oxyde est alors plus épais et donc plus protecteur. Parallèlement à cette diminution de l'U.A.E., l'E.A.U. augmente du fait de réactions d'oxydation plus intenses sur la surface mise à nu par le frottement. Ces évolutions contraires résultent alors en un maximum local de l'usure totale pour un potentiel passif intermédiaire.

Chapitre II. Influences croisées de l'acidité du milieu et du temps de latence de la sollicitation mécanique sur la tenue à la tribocorrosion d'un acier inoxydable ferritique

II.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été possible de considérer l'effet du caractère oxydant du milieu sur le comportement vis-à-vis de la tribocorrosion d'un acier à caractère inoxydable de microstructure ferritique. Cet effet a été simulé sous potentiels imposés à partir d'un montage classique à trois électrodes. Les conditions mécaniques de frottement étaient, quant à elles, définies à partir du paramétrage du tribomètre. Ce travail fut alors l'opportunité de mettre au point une méthodologie rigoureuse et critique de l'évaluation de l'usure sous l'effet de la tribocorrosion en discriminant les contributions de l'usure mécanique, de la dissolution et les effets de synergie. Le tribosystème considéré faisait alors intervenir le matériau à étudier d'une part, et un pion inerte d'autre part. L'usure de ce dernier, suffisamment faible, pouvait être considérée comme nulle.

Les effets de synergie ont quant à eux été définis comme relevant de deux composantes : la première relative à l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.) et la seconde, relative à l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.).

Ce second chapitre vise à considérer deux paramètres majeurs lorsqu'un système est en situation de tribocorrosion : le premier, lié au milieu : le pH ; le second, lié à la dynamique du contact : la fréquence du frottement. Ces paramètres choisis parmi beaucoup d'autres, présentent l'avantage de permettre :

- d'intervenir, une fois encore, sur le pouvoir oxydant de la solution sans avoir recours à des potentiels imposés (à partir du pH du milieu),
- de contrôler la relaxation du système en intervenant sur le temps de latence entre chaque action mécanique de l'antagoniste sur la surface (fréquence du frottement).

La combinaison de ces paramètres permet alors de travailler à potentiel libre, encore appelé potentiel de corrosion, et configure le système dans des conditions plus représentatives de celles auxquelles le matériau est susceptible d'être exposé en service.

En tribologie l'indice d'usure sous glissement est, d'une façon générale, estimé à partir du calcul du volume d'usure. Son évaluation s'appuie sur une formule empirique définie par Archard (Eq. II-1).

$$V = k \times \frac{F_N \times d}{H} \quad \text{Eq. II-1}$$

Cette relation définit le volume total d'usure V comme le produit de la force normale appliquée F_N par la distance totale de glissement d . Ce produit, correspondant à un travail d'usure, est divisé par la dureté H du matériau, puis pondéré par un coefficient adimensionnel k , considéré comme un indice d'usure. La formule ne prend donc pas en compte les conditions de frottement ; comme la dynamique du frottement (vitesse, fréquence, variation de vitesse...), ni l'environnement du frottement (chimie et physique de l'environnement). Or de nombreux travaux attestent de l'influence majeure de ces paramètres. Parmi ceux-ci, le temps de latence, de même que le pH, se sont révélés agir significativement sur l'usure d'un tribosystème.

Du point de vue purement mécanique, la fréquence de sollicitation a une influence non négligeable sur l'usure totale en frottement sec, tous les autres paramètres mécaniques étant identiques. Garcia et al. ont étudié l'usure à sec d'un disque en acier à outil ASP23 revêtu par TiN frottant contre de l'alumine [84]. Ils ont montré que le taux d'usure est indépendant de la vitesse de frottement à une fréquence de contact donnée. Pour autant, il augmente lorsque la fréquence diminue pour une vitesse de frottement donnée (Figure II-1).

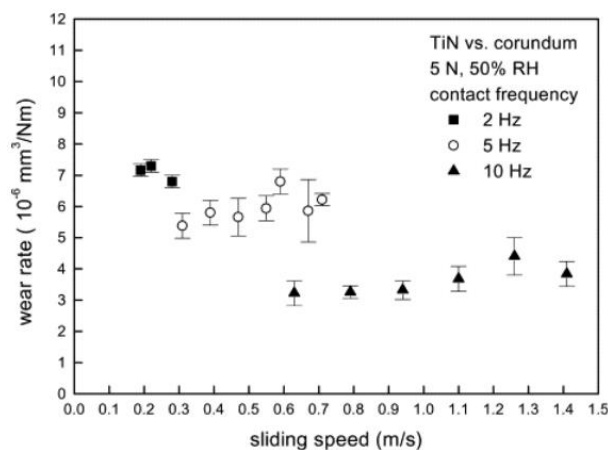


Figure II-1. Evolution du taux d'usure en fonction de la vitesse et de la fréquence de contact [84].

Ce comportement est attribué à la présence d'un oxyde et de ses propriétés, au niveau du contact. En conditions de frottement sec entre deux pièces métalliques, la température augmente localement. Il en résulte, entre autre, une oxydation des surfaces. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée dans ces conditions croît selon une loi parabolique, pour atteindre une épaisseur critique entraînant son écaillage [85–88]. Dans le cas d'un frottement intermittent, l'oxyde ne croît que pendant le temps où il n'est soumis à aucune sollicitation mécanique. Ainsi, pour des fréquences plus faibles, le film d'oxyde créé pendant des temps

de latence plus long, est plus épais. Il est alors plus sensible à l'écaillage, et conduit à un taux d'usure plus élevé [84].

En tribocorrosion, au-delà de l'aspect thermique, ce sont d'abord les conditions physico-chimiques liées aux matériaux et au milieu, qui contrôlent la cinétique de croissance du film d'oxyde. Une cinétique de croissance qui peut donc être interrompue par des temps de latence différents entre glissements et donc conduire à des états de maturité des couches d'oxydes différents.

Les travaux de Lemaire et Le Calvar sur la tribocorrosion du système de barres de contrôle en acier inoxydable martensitique frottant contre des cliquets revêtus de stellite-6 (alliage base Co avec 28% massique de Cr), immergé en milieu réacteur à eau pressurisée, ont démontré l'influence de ces temps de latence sur l'usure des couches de surface ainsi formées [96].

Expérimentalement, le taux d'usure du stellite-6, noté W , dépend non seulement du nombre de passages des crans de la barre de contrôle N , mais aussi de la durée entre chacun de ces inter-pas, noté τ . La relation Eq. II-2, simule très correctement les résultats expérimentaux (Figure II-2).

$$\frac{W}{N} = k\tau^{1-n} \quad \text{Eq. II-2}$$

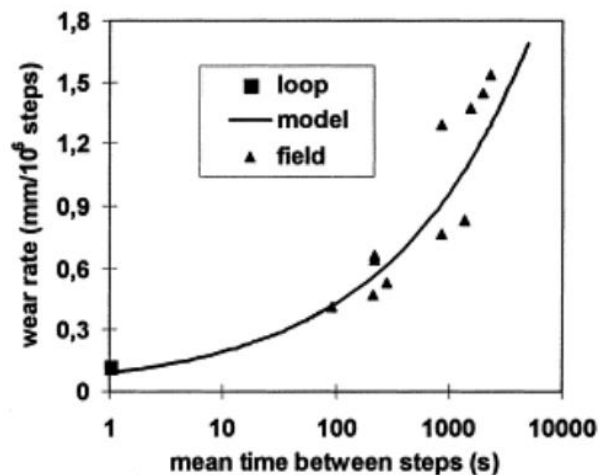


Figure II-2. Evolution du taux d'usure par pas en fonction de la durée de l'interpas [89].

Au-delà de la proportionnalité entre l'usure W et N , il convient de noter la relation en loi puissance entre cette même usure et τ , d'où l'influence majeure de ce temps de latence sur l'usure par tribocorrosion. Sur la Figure II-2, le taux d'usure est triplé lorsque τ est multiplié par 25.

Kaczorowski et al. confirment cette tendance sur un système identique où l'augmentation de τ de 1 à 100 s entraîne une augmentation de W d'un facteur 6 [90].

Toujours dans les conditions du milieu primaire, le taux d'usure au kilomètre d'un acier inoxydable austénitique 316L augmente de 2500 fois lorsque la fréquence du frottement est 90 fois plus faible [91].

Implicitement, il convient donc de relever un lien entre l'avancement des processus électrochimiques et le temps de latence. Pour des systèmes susceptibles de se passiver, comme les aciers inoxydables et les stellites, ces processus électrochimiques déterminent la nature et les propriétés des films passifs. En milieu primaire par exemple, la couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable est schématisée sur la Figure II-3.

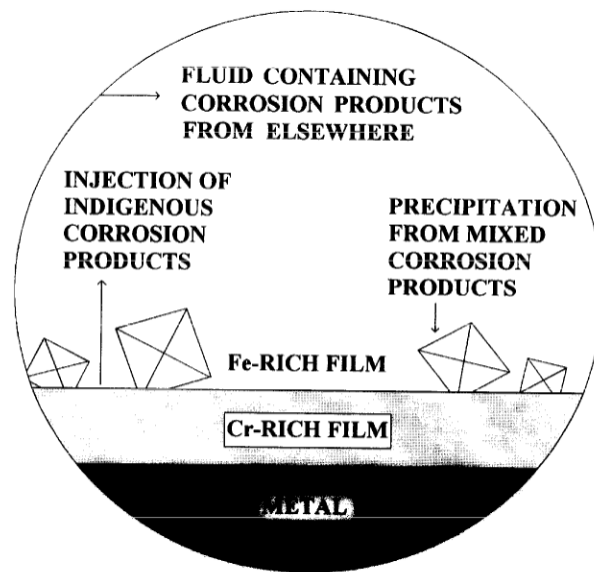


Figure II-3. Structure du film passif d'un acier inoxydable austénitique formé à haute température [92,93].

A la surface de l'acier se forme une couche d'oxyde barrière de type chromine sur laquelle se développe une couche riche en oxyde de fer. Sur le stellite, la couche interne de l'oxyde est composée de spinelle riche en chrome, de type CoCr_2O_4 , tandis que la couche externe, formée par précipitation depuis le milieu environnant, est riche en Fe et comporte des cristaux octaédriques de Fe_3O_4 [90–94]. Ces précipités de magnétite sont alors à l'origine d'une abrasion sévère lors du frottement [94]. Ainsi, tant que la teneur en Fe dissout est suffisante et que le temps de latence est assez long pour assurer la précipitation de cette magnétite, l'usure est significative.

A température ambiante, la dynamique du frottement a aussi un effet sur la tenue à la tribocorrosion [6,16,26,36,47,51,65,95,96].

La première étude portant sur ce sujet a été menée par Uhlig [96] en conditions de fretting, c'est-à-dire avec une sollicitation mécanique à haute fréquence et à faible débattement (de l'ordre quelques centaines de micromètres). Il en ressort que le volume d'usure identifié

comme analogue à l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.), est proportionnel à la fréquence de sollicitation. Cette tendance a été également confirmée par de nombreuses études [16,26,36,47,65,95]. Lorsque la fréquence de sollicitation augmente, le courant moyen de dissolution augmente. Le film passif étant détruit sous l'effet du frottement, il n'assure plus son rôle protecteur. Le matériau est alors à l'état dit "actif". Ceci est observé dans des solutions d'acide sulfurique [26,36,47,65] ou de NaCl [16,65,95] pour un alliage de titane TiAl6V4 [26,95] ou pour des aciers inoxydables austénitiques de type 304 [16], 316 [36] et 316L [26,65] et ferritiques [47]. A contrario, l'usure totale par cycle diminue avec la fréquence de sollicitation pour un acier 316 [51] ou pour un stellite-6 [6] immergés dans une solution de type H₂SO₄ concentrée à 0,5 M.

Ce sont ces observations relatives à la dynamique du contact qui ont justifié notre intérêt pour un paramètre tel que le temps de latence qui permet de considérer des aspects à la fois de cinétique de repassivation au sens quantitatif, entre deux passages du pion, mais aussi d'état d'avancement de reconstruction du film passif au sens qualitatif.

Outre l'effet du temps de latence, le pH est un paramètre lié au milieu, intervenant sur l'usure totale du système en milieu primaire. Kaczorowski et al. ont en effet observé l'usure d'un acier inoxydable de type 304L d'autant plus élevée que le pH du milieu est acide [90,94]. D'après les auteurs, un film d'oxyde est d'autant plus dense que le pH du milieu est acide. Cet état de fait renforce alors le caractère abrasif du film passif dans le contact [90]. Cet effet du pH est aussi observé à température et pression ambiantes que ce soit en potentiel libre [15,28,50,65] ou sous potentiel passif imposé [11,24,65]. L'usure totale est ainsi plus élevée en milieu acide qu'en milieu neutre pour des aciers inoxydables austénitiques 304 [50], 316L cémenté [15,65] ou non [65]. Les amplitudes des transitoires de courant enregistrées pendant la dépasseivation sous frottement, sont plus grandes en milieu acide qu'en milieu neutre sur CoCrMo [24], le volume d'électrochimie accélérée par l'usure suit aussi cette tendance, par exemple pour un acier inoxydable de type austénitique 304 [50]. Dans ce chapitre, l'influence du pH sur les cinétiques de repassivation a été jugée comme un paramètre capital pour l'étude du comportement d'un acier inoxydable vis-à-vis de la tribocorrosion et susceptible d'être discriminant pour appréhender l'étude de l'effet de la microstructure sur la tribocorrosion dans la suite du travail.

II.2 Procédure expérimentale

II.2.1 Milieux d'étude

Les expériences sont réalisées dans 3 solutions contenant une concentration identique en ions sulfates (0,02 M) mais avec un pH variant sur une large plage permettant ainsi d'étudier l'effet de l'acidité du milieu sur le comportement du matériau à la tribocorrosion :

- solution à 0,02 M d'acide sulfurique à pH 1,4 (milieu utilisé dans le Chapitre I),
- solution à 0,02 M de sulfate de sodium à pH 6.8,
- solution à 0,02 M de sulfate de sodium à pH 12, ajusté par ajout de soude.

Les forces ioniques sont de 0,06 M pour les milieux acide et neutre et de 0,20 M pour le milieu basique.

Dans ce chapitre, les essais sont réalisés sur l'acier inoxydable de microstructure ferritique introduit au Chapitre I. Des courbes de polarisation ont d'abord été entreprises pour identifier les mécanismes réactionnels aux interfaces. Un préconditionnement de la surface est préalablement effectué par une polarisation cathodique à -1,050 V/MSE pendant 30 min. Cette étape a été décrite dans le Chapitre I comme nécessaire à la réduction de tout film passif susceptible d'avoir été formé à l'air pendant la préparation de l'échantillon. La vitesse de balayage en potentiel à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ respecte la réversibilité cinétique de ces phénomènes, établie dans le cadre d'une étude préliminaire. Le balayage a été effectué entre -1,100 et 0,300 V/MSE. Les courbes obtenues dans ces conditions sont recensées sur la Figure II-4.

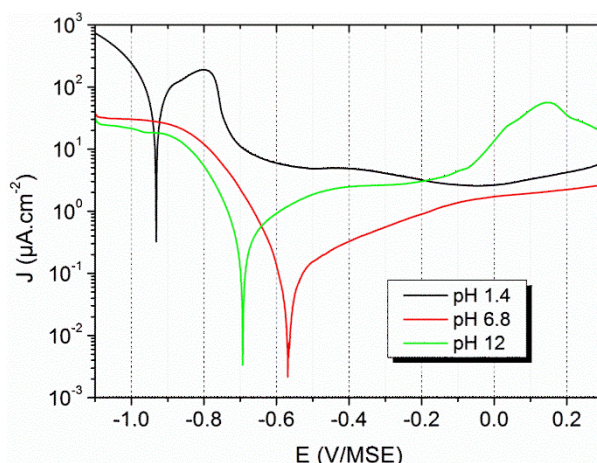


Figure II-4. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable ferritique dans les 3 milieux étudiés.

La courbe de polarisation en milieu acide a déjà fait l'objet d'une description dans le Chapitre I (voir partie I.3.3). Dans ce milieu, le comportement électrochimique du matériau

présente un domaine de dissolution anodique pour des potentiels compris entre le potentiel de corrosion (-0,930 V/MSE) et le potentiel de transition actif/passif (-0,710 V/MSE). Ce dernier correspond au potentiel à partir duquel le matériau devient passif. Cette passivation se caractérise en électrochimie par l'existence d'un plateau en densité de courant très faible, inférieure à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, nécessaire à l'entretien du film passif. Pour les milieux neutre et basique, le domaine de dissolution anodique disparaît. Les phénomènes qui se déroulent pendant cette étape préalable à la passivation, c'est-à-dire dans le domaine de dissolution anodique, n'ont pas disparu, la densité de courant qui les caractérise est seulement masquée dans le domaine cathodique. Ceci indique une plus grande aptitude à la passivation dans un milieu acide que dans un milieu neutre ou basique. Dans ces milieux, le matériau est passif sur toute la gamme de potentiel jusqu'à -0,2 V/MSE. Au-delà, le matériau reste passif en milieu neutre, et présente un pic de transpassivation en milieu basique. Cette transpassivation reste liée à l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} [64]. A ce stade, il est possible de classer les densités de courant dans le domaine passif en fonction du pH de la solution (Eq. II-3).

$$I_{\text{passif}}(\text{neutre}) < I_{\text{passif}}(\text{basique}) < I_{\text{passif}}(\text{acide}) \quad \text{Eq. II-3}$$

Il est à noter que le mécanisme de contrôle de la cinétique des réactions cathodiques nécessaires à l'établissement de la passivité (en cas de frottement) va dépendre du milieu considéré. En effet, en milieu acide, la cinétique est limitée par le transfert de charges. Les espèces se réduisant, ici les protons, étant très mobiles dans le milieu, les réactions d'oxydoréduction ne sont limitées que par l'échange d'électrons au voisinage immédiat des électrodes, ce qui est un phénomène très rapide. En revanche, en milieux neutre et basique, le transport de matière, en l'occurrence de l'oxygène dissout puisque le milieu est aéré, constitue l'étape limitante. En effet, ce phénomène, dépendant de la diffusion des espèces suite à l'établissement de gradients de concentration, est plus lent que les échanges électroniques.

Le film passif formé à température ambiante sur les aciers inoxydables est décrit à partir d'analyse XPS dans les travaux de Normand [97]. Le film passif présente généralement une structure bicouche dite "duplex" [98–101]. Sa partie interne, en contact avec le substrat métallique, est constituée d'oxyde riche en chrome, principalement un oxyde de type Cr_2O_3 [99,101]. Elle est aussi appelée couche barrière car elle permet, à température ambiante, de limiter la dissolution du métal sous-jacent à partir de phénomène de migrations défauts ponctuels [98,102,103]. La partie externe du film est hydratée. Au contact de l'électrolyte, cette partie est composée d'hydroxydes de chrome et/ou de fer. Elle est obtenue par déprotonation successive de l'eau liée présente en surface [104] et par précipitation des

produits de dissolution du matériau. Elle peut également incorporer des ions issus du milieu, tels que des ions sulfates [99]. En milieu acide, la partie externe est majoritairement constituée d'hydroxydes de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [99–101] car les hydroxydes de Fe se dissolvent préférentiellement dans ces conditions. En revanche, en milieu basique, les hydroxydes de Fe sont plus stables, ce qui provoque un épaissement et un enrichissement significatif en Fe de la partie externe du film passif [101,105].

II.2.2 Description des essais de tribocorrosion

Les essais ont été réalisés à potentiel libre. Les évolutions du courant mesuré résultent donc des phénomènes de dépassivation/repassivation. Ils sont contrôlés par le couplage galvanique mis en jeu entre les surfaces actives et passives.

Dans l'hypothèse où l'intégralité de la surface de la trace d'usure est dépassivée par le pion, celle-ci représente alors la zone anodique tandis que la surface environnante représente la zone cathodique. Cependant, en fonction des cinétiques de repassivation et la configuration locale du contact, il peut y exister dans cette trace d'usure des zones plus ou moins dépassivées [17]. Ces considérations sont résumées sur la Figure II-5.

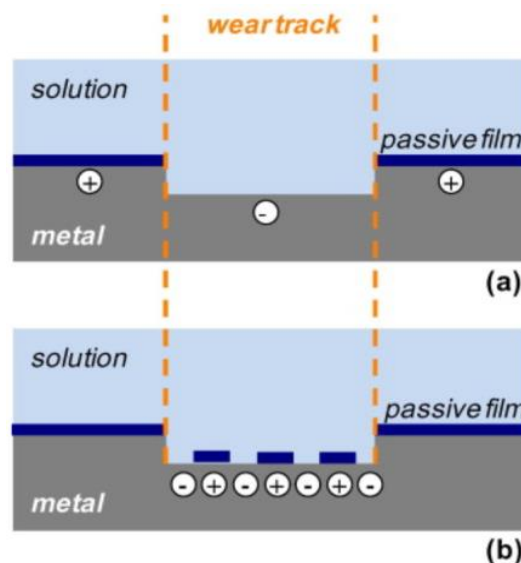


Figure II-5. Représentation schématique de situations de couplage galvanique pouvant se produire en tribocorrosion en potentiel libre a) entre une trace d'usure complètement dépassivée et l'aire environnante et b) entre des zones dépassivées et d'autres encore passives au sein de la trace d'usure.

Les signes + et – représentent respectivement les cathodes et anodes [17].

Le suivi optique in-situ (voir partie II.2.2.2) permet, à partir de la mesure de la largeur de la trace d'usure, d'en calculer la surface (Annexe B). Son évolution ainsi que celle du courant, au cours du temps, sont ensuite utilisées pour calculer la densité de courant relative à la surface usée (voir partie II.2.2.4.). Cette donnée permet de discuter de l'évolution de la

réactivité de la surface (densité de courant) au cours de l'usure. La littérature mentionne déjà des travaux de ce type dans le cadre d'une campagne d'essais d'un programme d'expérimentations comparées [41]. Il faut cependant noter que les données considérées dans ce programme d'essais comparés ne concernent que les valeurs finales des volumes d'usure et des courants. Aucun résultat ne concerne les données pendant le frottement.

II.2.2.1 Conditionnement de la surface

Les échantillons ont été mis en place dans une cellule tribo-électrochimique similaire à celle utilisée dans le Chapitre I (Figure I-9). La seule modification apportée, détaillée par la suite (voir partie II.2.2.2) concerne la géométrie de la contre-électrode, compatible avec la présence de l'objectif de la caméra. Après ajout de l'électrolyte, les échantillons ont été soumis à une polarisation cathodique à $-1,050$ V/MSE pendant 30 min, pour supprimer l'oxyde natif. La valeur du potentiel est identique à celle sélectionnée en potentiel imposé (voir partie I.3.2). L'échantillon est ensuite laissé pendant 1 h au potentiel libre pour permettre la croissance du film passif dans le milieu considéré.

II.2.2.2 Suivi optique de l'usure pendant le frottement

Dahm est un précurseur de l'observation in-situ de la trace d'usure en cours de frottement, où l'usure d'une bille métallique était observée à travers la lame de microscope contre laquelle elle frottait [7].

Dans ce travail, il est nécessaire de changer de méthodologie. La configuration retenue est une observation en réflexion, à l'aide d'une caméra CCD CV-M50 de la société JAI, placée dans l'axe du mouvement du tribomètre. Elle est équipée d'une optique SE-16SM2 de la société CCS Inc., permettant une résolution théorique de $3,9 \mu\text{m}$. Cette optique est isolée de la solution par un hublot en pyrex. La mise en place du dispositif optique, dont une vue d'ensemble est donnée sur la Figure II-6, s'effectue après l'étape de réduction de l'oxyde natif, par la polarisation cathodique (voir partie II.2.2.1). Pour permettre le positionnement de l'optique de la caméra dans le montage expérimental, la cellule de tribocorrosion (Figure II-7) de même que la contre-électrode en graphite (Figure II-7b) ont été modifiées. Cette dernière prend ainsi une forme de croissant d'une surface de 8 cm^2 , toujours significativement supérieure à celle de la surface usée qui est de l'ordre de 10 mm^2 . Ainsi, le courant mesuré n'est pas limité par les processus réactionnels intervenant sur la contre électrode.

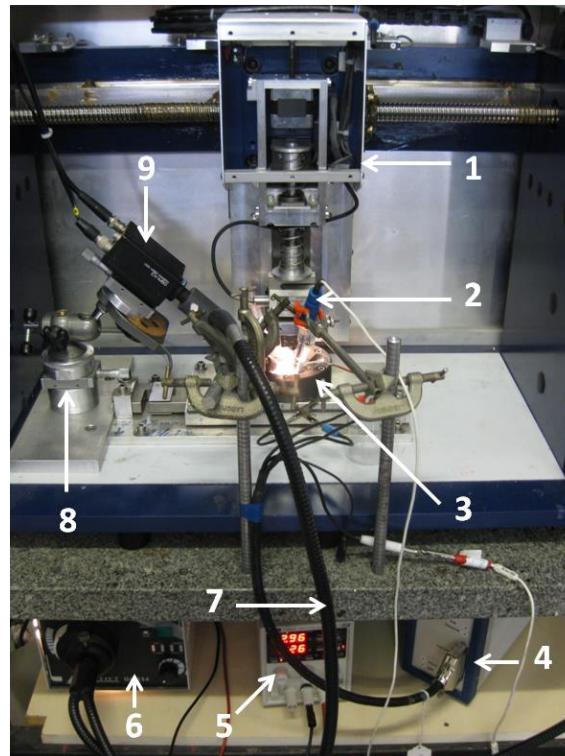


Figure II-6. Vue d'ensemble du montage utilisé pour mener les expériences de tribocorrosion avec suivi in-situ de l'usure. 1) Bras du tribomètre 2) Electrode de référence 3) Cellule tribo-électrochimique 4) Potentiostat 5) Alimentation stabilisée 6) Source lumineuse 7) Fibre optique 8) Réglages de position 9) Caméra CCD.

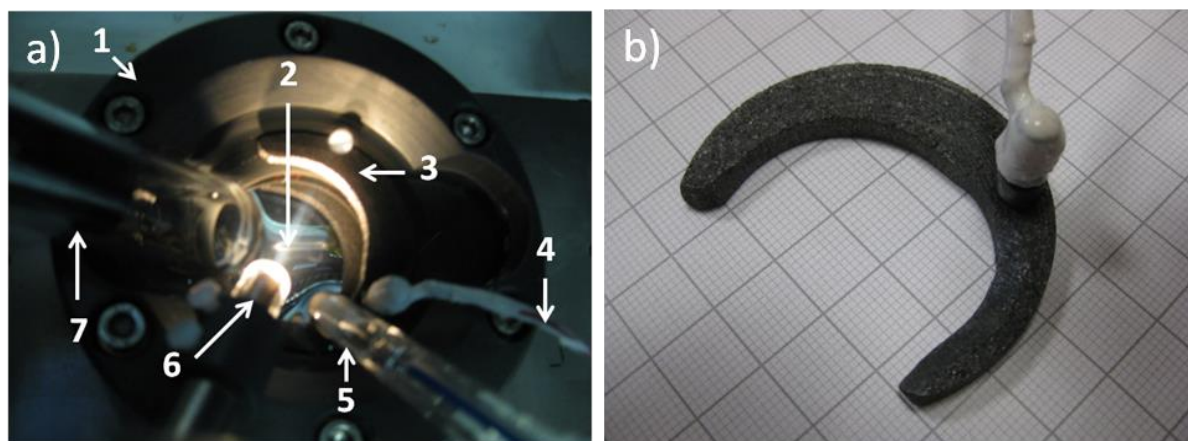


Figure II-7. a) Détail du montage utilisé pour mener les expériences de tribocorrosion avec suivi in-situ de l'usure : 1) Cellule tribo-électrochimique adaptée 2) Trace d'usure sur échantillon poli 3) Contre électrode 4) Contact électrique de la contre électrode 5) Electrode de référence 6) Eclairage 7) Optique de la caméra CCD dans son hublot protecteur. b) détails de la contre-électrode.

Puis, pour calibrer les conditions d'observation par caméra, un cycle unique de frottement est réalisé sur la surface dans les conditions mécaniques détaillées dans le Chapitre I (voir partie I.2.2.2).

La mise en place et les réglages du dispositif optique sont effectués au potentiel libre. Le frottement débute 1 h après la fin du préconditionnement par polarisation cathodique.

II.2.2.3 Montage électrochimique sous frottement

Les paragraphes précédents ont déjà fait état de la définition des électrodes constitutives du montage à trois électrodes. Ce montage est relié à un potentiostat effectuant les acquisitions à une fréquence de 200 Hz. Ce dernier est utilisé en mode : ampèremètre à résistance nulle dit "ZRA" (de l'acronyme anglais pour *Zero Resistance Ammeter*). Le potentiostat mesure ainsi l'évolution du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, mais aussi celle du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ces évolutions reflètent les différences de réactivité, issues des variations locales des cinétiques électrochimiques à la surface des électrodes. Cette technique est appelée « bruit électrochimique ». Classiquement, l'électrode de travail et la contre-électrode sont identiques, aussi bien en termes de taille que de nature de matériau [106].

Dans le cadre d'une étude du comportement en tribocorrosion, une contre-électrode plus noble que le matériau sur lequel se produit le frottement peut toutefois être utilisée, généralement du graphite [42] ou du platine [34,50]. Pour autant ce choix n'est pas sans conséquence sur les volumes d'usure enregistrés. En effet, Wu et Celis ont montré que dans le cas où une contre-électrode de même nature que l'échantillon est utilisée, l'usure totale augmente par rapport à celle obtenue sans suivi électrochimique ou avec suivi électrochimique en utilisant une contre-électrode de platine [50]. D'après les auteurs, cette augmentation de l'usure pourrait provenir d'une exacerbation de la dissolution due au couplage galvanique plus intense entre les zones anodique (trace d'usure) et cathodique. En effet, la contre-électrode étant de même nature que l'échantillon, le rapport des surfaces anode/cathode est divisé par 2 dans cette configuration [50].

Dans ce travail, un disque de graphite est utilisé afin de localiser majoritairement les réactions cathodiques sur la contre électrode. La trace d'usure sur l'électrode de travail sera donc considérée comme le seul site anodique du montage à trois électrodes.

II.2.2.4 Calcul de la densité de courant

Dans ce chapitre, deux temps de latence ont été sélectionnés à 1,2 ou 5,7 s. L'observation de la trace d'usure s'effectue soit en mode d'acquisition photo ou vidéo suivant le temps de latence considéré (Tableau II-1).

Tableau II-1. Paramètres d'acquisition de la caméra CCD.

Temps de latence (s)	Mode d'acquisition	Fréquence d'acquisition (Hz)
1,2	Vidéo	10
5,7	Photo	1

La caméra étant placée dans l'axe de la trace d'usure (Figure II-7a), cette dernière n'est visible que lorsque le pion se situe à l'extrémité opposée de la trace d'usure. Une première étape de tri est donc tout d'abord nécessaire pour éliminer les images où la trace d'usure est masquée par le pion. Un second tri consiste ensuite à sélectionner les images les plus nettes. A l'issue de ces étapes de sélection, il ne reste alors plus qu'une seule image par cycle, soit un millier d'images par essai.

Au cours des essais de tribocorrosion, une variation du contraste des images (Figure II-8a et b), liée à l'évolution de la rugosité de la trace d'usure [47], rend l'automatisation du traitement d'images impossible. Un traitement manuel sous MATLAB a donc imposé un nombre réduit d'images. L'élargissement étant le plus rapide pendant la période de rodage au début de l'essai, les cycles étudiés sont plus rapprochés jusqu'au dixième cycle, puis l'échantillonnage est plus espacé. Il est effectué de la manière suivante :

- cycles n°1, 2, 5, 7 et 10
- tous les 10 cycles du 10^{ème} au 100^{ème} cycle
- tous les 25 cycles du 100^{ème} au 1000^{ème} cycle

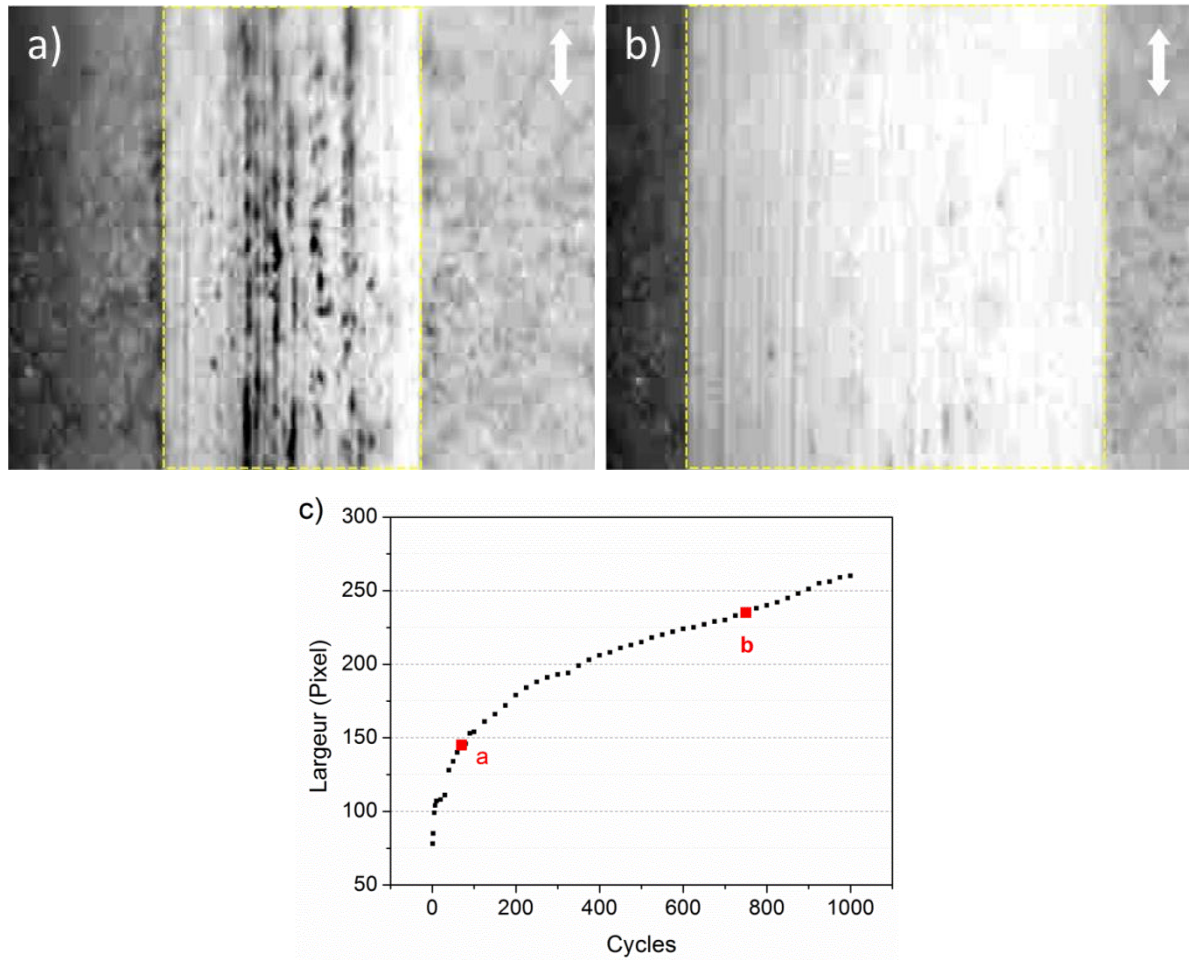


Figure II-8. Suivi optique de la trace d'usure a) pendant la période de rodage et b) une fois le régime stationnaire de l'usure atteint. Les zones définies par les pointillés jaunes indiquent les largeurs extraites à partir des images ; c) évolution de la largeur de la trace d'usure en fonction du nombre de cycles, les mesures correspondant aux images a) et b) sont indiquées en rouge.

Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

Pour chaque expérimentation, seule une cinquantaine d'images sont donc traitées (Figure II-8a et b) pour obtenir la courbe d'évolution de la largeur de la trace d'usure en fonction du cycle de frottement (Figure II-8c).

Après traitement des images, la largeur de la trace d'usure est évaluée pour chaque i cycle considéré en nombre de pixel p_i . Ces largeurs en pixel sont ensuite converties en largeurs réelles l_i d'après la relation Eq. II-4 où l_{fin} sont les largeurs finales de la trace d'usure respectivement en largeur réelle, obtenue par profilométrie, et p_{fin} en pixels, obtenue par l'acquisition optique.

$$l_i = \frac{l_{fin} \times p_i}{p_{fin}} \quad \text{Eq. II-4}$$

Chaque largeur réelle de la trace d'usure I_i permet de calculer la surface usée correspondante (Annexe B). Il est donc possible de connaître l'évolution de la surface usée en fonction des cycles de frottement.

Enfin, à partir de l'acquisition électrochimique, l'évolution de la surface usée en fonction des cycles de frottement est recalée en fonction du temps (Figure II-9).

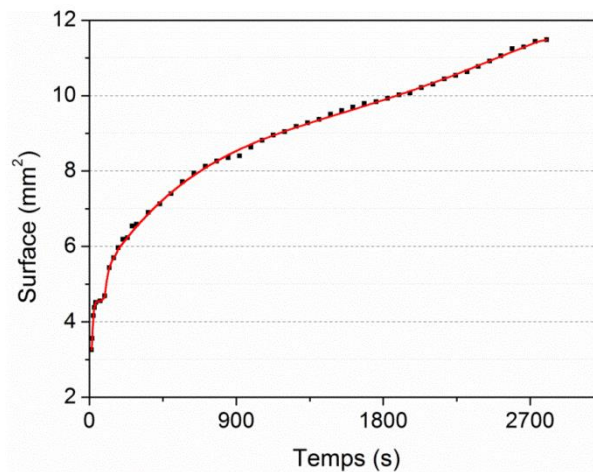


Figure II-9. Evolution de la surface usée en fonction du temps. Les points noirs et la ligne rouge représentent respectivement les surfaces calculées et le fit associé. Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

Les nombres de points des évolutions de la surface usée et du courant pendant le frottement ne sont toutefois pas identiques. Une interpolation linéaire est donc effectuée pour faire correspondre ces nombres de point et ainsi assurer le calcul de la densité de courant sur toute la durée du frottement (Figure II-9).

Enfin, cette approche est étendue au début et à la fin de l'essai, périodes pendant lesquelles aucun frottement n'a lieu. Trois domaines temporels peuvent alors être considérés :

- tant que le frottement n'a pas débuté, la densité de courant est considérée relativement à la surface totale de l'échantillon exposée à l'électrolyte A_0 qui est de $10,17 \text{ cm}^2$,
- pendant le frottement, le courant est rapporté à la surface de la trace d'usure, déterminée par suivi optique,
- après le frottement, le suivi de potentiel indique que la trace d'usure a pu se repassiver complètement, la densité de courant est alors de nouveau calculée relativement à A_0 .

La densité de courant j (Figure II-10) est obtenue en divisant le courant I par l'évolution de la surface détaillée précédemment, selon la relation Eq. II-5.

$$J(t) = \frac{I(t)}{S(t)} \quad \text{Eq. II-5}$$

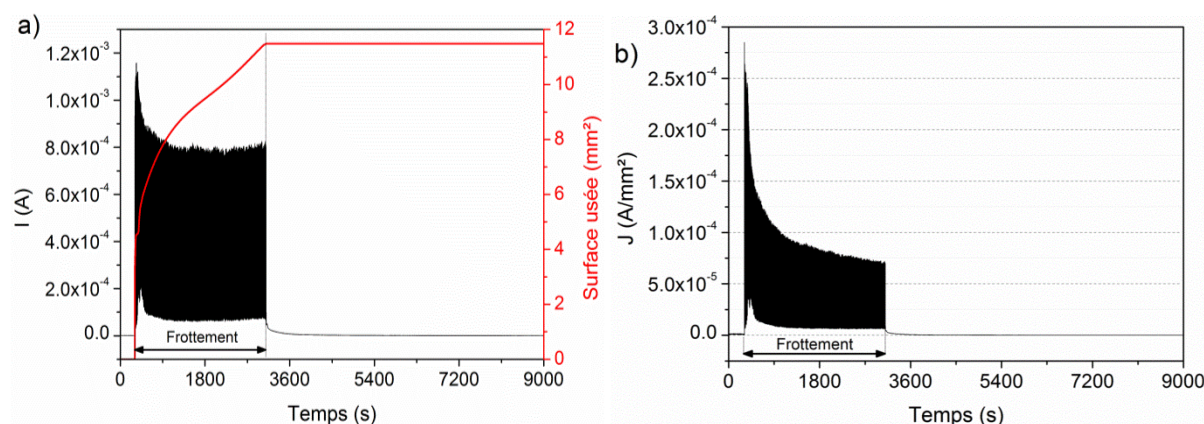


Figure II-10. Evolution a) du courant et de la surface usée et b) de la densité de courant associée en fonction du temps. Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

La Figure II-10b indique que la densité de courant diminue tout au long de l'essai de tribocorrosion. Ceci suggère que la réactivité de la surface diminue avec la modification mécano-chimique de la trace d'usure.

II.3 Comportement électrochimique au potentiel de corrosion

Dans la partie bibliographique de ce chapitre, les influences du pH et du temps de latence ont été soulignées sur les comportements vis-à-vis de la tribocorrosion des systèmes. Pour les aciers inoxydables, le pH conditionne la cinétique de repassivation et la nature du film passif se reformant sur la trace d'usure. Le temps de latence, quant à lui, conditionne l'état d'avancement de la reconstruction du même film passif, ce qu'il est convenu de considérer comme l'état de « maturité » du film passif.

Les conditions opératoires de ce chapitre se rapprochent de celles utilisées dans le Chapitre I, où un temps de latence de 5,7 s a été sélectionné pour laisser suffisamment de temps au matériau pour se repasser, sous potentiel passif appliqué. Cette durée est donc conservée pour l'étude au potentiel de corrosion pour les trois milieux considérés. L'influence du temps de latence est étudiée pour des milieux présentant des contrôles de réactions différents. En effet, alors que la réduction du proton domine en milieu acide, c'est celle de l'oxygène dissout qui prend une part prépondérante dans les milieux neutre et basique. L'effet d'un temps de latence plus court est donc étudié pour les milieux acide et neutre où le film passif garde une structure duplex, à l'opposé du milieu basique pour lequel des temps de latence courts favoriseraient uniquement la partie hydroxyde du film passif.

Cette partie présente donc les résultats obtenus pour des films reconstruits lors du frottement à différentes valeurs de pH (1,4 ; 6,8 et 12), et ce, pour deux temps de latence différents (1,2 et 5,7 s), excepté pour le milieu basique où seul le temps de latence de 5,7 s a été étudié.

La Figure II-11 illustre les évolutions du potentiel et du courant pendant un essai de tribocorrosion au potentiel libre. Dès la mise en œuvre du frottement, le potentiel chute drastiquement (Figure II-11a). Dans le même temps, un courant anodique est mesuré (Figure II-11b), lié aux réactions d'oxydation se produisant sur la surface mise à nu, à l'instar des mécanismes mis en jeu lorsqu'un potentiel passif est appliqué (voir Chapitre I).

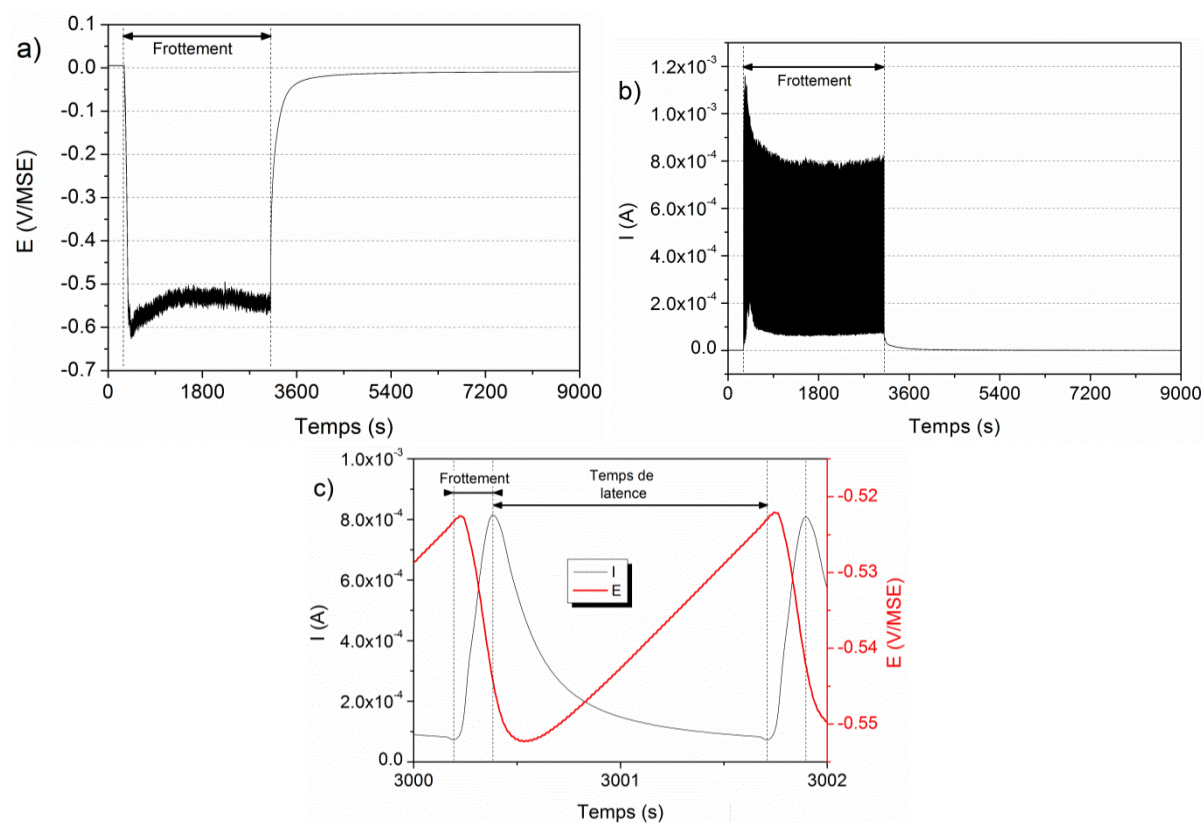


Figure II-11. Evolutions a) du potentiel et b) du courant au cours du temps sur l'ensemble de l'essai de frottement ; c) détail des évolutions simultanées du potentiel et du courant.
Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

II.3.1 Interprétation des transitoires de potentiel et de courant

Par exemple, en milieu acide, le potentiel de corrosion du matériau est de 0 V/MSE avant le frottement. Cette valeur de potentiel indique, sur la base de la courbe de polarisation (Figure II-4), que matériau est à l'état passif. Pendant le frottement, la Figure II-11a indique

que le potentiel diminue de 0 V/MSE à des valeurs plus cathodiques comprises entre $-0,6$ et $-0,5$ V/MSE, caractérisant l'activation de la surface du matériau.

Parallèlement à ces évolutions de potentiel, des variations de courant sont enregistrées (Figure II-11b). Le courant atteint une valeur moyenne d'environ 0,8 mA pendant le frottement. Rapportée à la surface active, c'est-à-dire à la surface de la trace d'usure (10 mm^2 pour 1800 s de frottement d'après la Figure II-9), la densité de courant atteint donc une valeur de 8 mA.cm^{-2} , suffisamment élevée pour considérer que le matériau est actif dans la zone de frottée.

Evidemment le potentiel et le courant ne sont pas monotones pendant le frottement. Chaque courbe passe par un extremum, au début de la sollicitation mécanique, qui s'atténue et peut être associé à une phase de rodage de la surface. Les valeurs moyennes deviennent ensuite stationnaires pour le potentiel et le courant. Les Figure II-11a et b indiquent qu'à l'arrêt du frottement, le potentiel atteint de nouveau la valeur de 0 mV/MSE et que le courant diminue pour atteindre des valeurs presque nulles. Ces deux observations indiquent que le matériau retrouve un état passif à l'issue du frottement.

La Figure II-11c présente les variations simultanées de potentiel et de courant pour un cycle de frottement. Pendant l'étape de frottement, l'activation du matériau est caractérisée par la chute de potentiel et le pic du courant. Puis, pendant le temps de latence, tension et intensité se relaxent, caractérisant l'un et l'autre un phénomène de repassivation.

L'aire sous la courbe du courant pour un transitoire pendant le temps de latence correspond à la quantité de charge nécessaire à la repassivation de la trace d'usure. L'allure de la courbe de potentiel, si elle est significative aussi d'une repassivation, oscille d'environ 5 mV ce qui reste très faible. Il est à noter que les minima de potentiel et les maxima de courant ne se sont pas exactement synchrones, ces derniers étant atteints légèrement avant. A l'instar du travail de Berthomé et al. sur la piqûration des aciers inoxydables ferritique ou austénitique [62], ce décalage pourrait provenir de la plus grande rapidité des échanges électroniques par rapport à l'établissement d'un potentiel mixte entre la trace d'usure et la zone environnante. De plus selon Issac, l'évolution plus lente du potentiel est à rapprocher des conditions d'aération du milieu, en lien avec les processus de diffusion de l'oxygène dissout [107].

Tous ces transitoires de potentiels et de courant traduisent donc une dépassivation de la zone frottée pendant la sollicitation mécanique. Cette dépassivation n'est pas irréversible puisque des mécanismes de repassivation sont enregistrés. A ce stade, il est impossible de dire si cette repassivation est aussi efficace, en termes de résistance à la corrosion, que la couche formée initialement sans frottement. Pour autant l'allure des courbes suggère des

mécanismes de reformation analogues à ceux classiquement décrits dans la littérature. Sato [108] et Normand [97] les résument ainsi :

- une étape de dissolution sélective du fer, qui permet l'enrichissement de la surface en chrome et la formation d'une zone iono-sélective favorisant la germination du film passif
- des mécanismes d'adsorption de l'eau à la surface du matériau, préliminaire à la germination du film passif.
- enfin, des phénomènes de déprotonation successifs qui participent à la croissance du film passif de nature duplex préalablement décrite comme une couche barrière (oxyde) et une couche externe (hydroxyde).

Dans ces conditions de dissolution et de formation de la couche, il est évident que les conditions hydrodynamiques (mouvement du pion) et de chimie de la solution (agressivité du milieu) ont un rôle déterminant dans la reconstruction du film.

Du point de vue de la cinétique, les mécanismes réactionnels sont contrôlés par le rapport dimensionnel entre les surfaces active (surface frottée) et passive (autour de la trace d'usure). La zone frottée correspond à l'anode (dissolution) et la surface passivée correspond à la cathode. Cette distribution est confortée par la photographie reportée sur la Figure II-12. Elle présente l'état macroscopique d'une trace d'usure après un essai de tribocorrosion. La zone centrale correspond à la zone frottée. La zone voisine, quant à elle, est blanchie/brunie par la redéposition du fer passé en solution à l'état cationique sous l'effet de la corrosion.

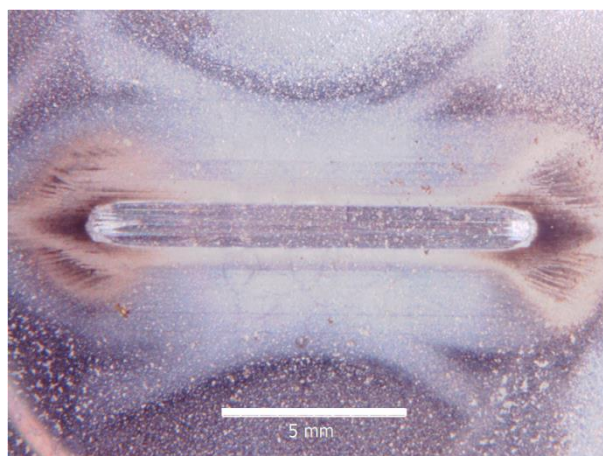


Figure II-12. Etat macroscopique de la zone usée après un essai de tribocorrosion en milieu neutre avec un temps de latence de 5,7 s.

Compte tenu des observations précédentes, il convient de mesurer les variations des grandeurs électrochimiques (E et I) en fonction des paramètres opérationnels relatifs :

- au mouvement du pion : le temps de latence entre chaque déplacement,
- à la chimie des solutions : l'acidité de la solution.

Sur la base de ce qui est écrit plus haut, le temps de latence conditionnera l'état de maturité de la reformation du film passif. Le pH, quant à lui, interviendra sur les cinétiques.

II.3.2 Etude paramétrée de l'évolution du potentiel

E_0 correspond au potentiel libre du matériau immergé dans un milieu sans aucune interaction mécanique (Figure II-13). A mesure que le pH augmente vers des valeurs plus basiques, le potentiel diminue vers des potentiels plus cathodiques (moins nobles), ce qui est une évolution classique avec le pH compte tenu de la loi de Nernst. Pour autant, E_0 étant toujours situé dans le domaine d'existence du film passif (Figure II-4), le matériau est donc spontanément recouvert d'un film passif lorsqu'il n'est soumis à aucune sollicitation mécanique.

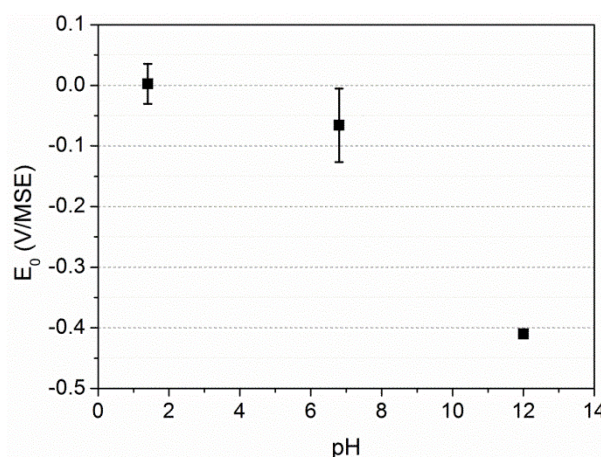


Figure II-13. Potentiel avant frottement (E_0) pour les essais effectués en potentiel libre.

Comme décrit précédemment, le frottement rompt mécaniquement le film passif. Le matériau est alors exposé directement au milieu, ce qui entraîne la dissolution du matériau. Il s'en suit alors une chute de potentiel ΔE jusqu'à une valeur E_f , définie sur la Figure II-14.

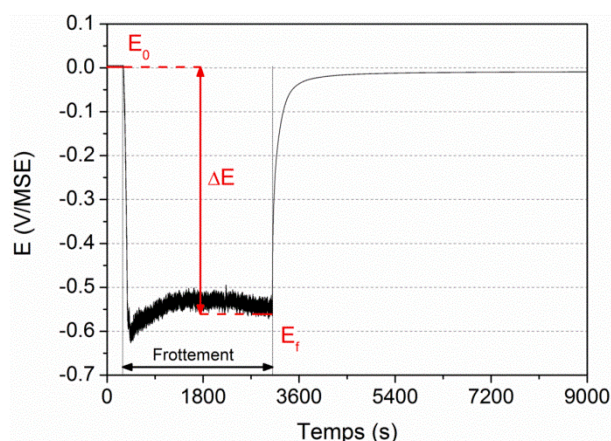


Figure II-14. Evolution du potentiel au cours du temps. Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

La valeur du potentiel E_f dépend, outre des espèces redox en solution, de la déformation plastique de la surface [109], voire des modifications microstructurales du matériau. Les valeurs de E_f pour les différents pH et temps de latence considérés sont rassemblées sur la Figure II-15a. La Figure II-15b représente quant à elle la chute du potentiel libre sous frottement ΔE . Cette dernière est très faible en milieu basique car la couche de débris/hydroxydes en surface isole partiellement la trace d'usure de l'électrolyte, ce qui limite son activation (voir partie II.3.3).

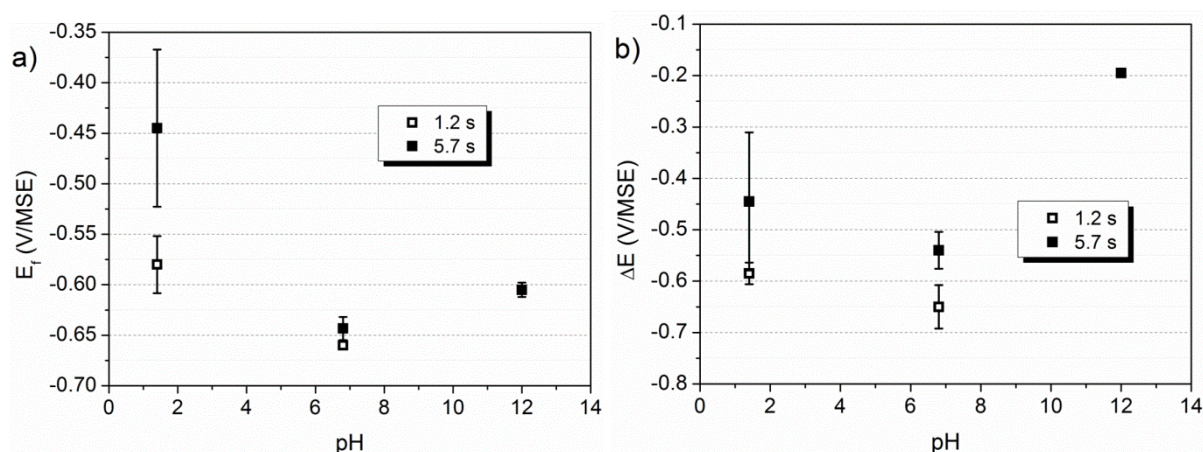


Figure II-15. Potentiel de corrosion atteint sous frottement (E_f) pour les différents pH et temps de latence.

En milieu acide, pour un frottement réalisé avec un temps de latence de 5,7 s, le couplage galvanique entre zone active et zone passivée donne lieu à une diminution du potentiel libre depuis 0 V/MSE sans frottement, à un potentiel d'environ $-0,45$ V/MSE. Ce potentiel se situe d'après la courbe de polarisation (Figure II-4) sur le plateau passif, pour autant, le matériau est bien à l'état actif. En effet, le passage du pion élimine mécaniquement le film passif, il met à nu le matériau qui se trouve alors exposé au milieu. Ceci est attesté par l'existence du

transitoire de courant précédemment décrit dans la Figure II-11 et par la chute de potentiel vers des valeurs cathodiques. La configuration de l'état électrochimique de la surface peut être schématisée sur la Figure II-16.

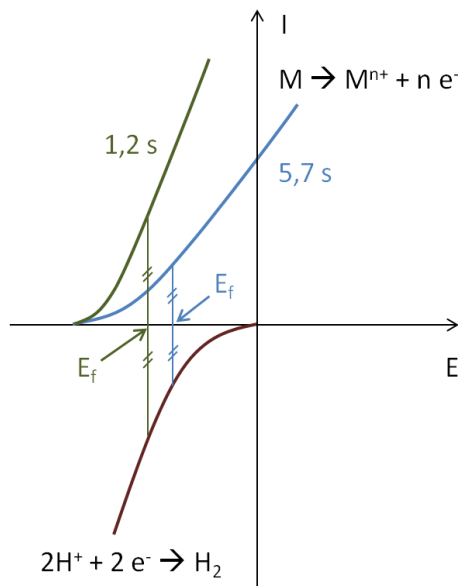


Figure II-16. Représentation schématisque de l'évolution du potentiel de corrosion E_f suivant le temps de latence en milieu acide.

Sur cette figure, le comportement électrochimique d'une surface active est caractérisé par la courbe anodique bleue. Comme tout processus de corrosion, à cette dissolution est associée une réduction, en l'occurrence celle du proton (courbe marron), sur la zone cathodique correspondant à la zone passive (Figure II-12). Ceci aboutit au potentiel libre E_f .

La diminution du temps de latence de 5,7 à 1,2 s augmente l'agitation du milieu. La courbe relative à l'oxydation devient alors la courbe verte (Figure II-16). En revanche, la disponibilité du proton étant très grande en milieu acide, la cinétique réactionnelle est contrôlée par transfert de charges entre les protons et les électrons. Ce processus étant très rapide, la courbe associée à la réduction n'est pas modifiée par l'agitation plus intense (courbe marron). Dès lors, la diminution accrue du potentiel libre (Figure II-15b) s'explique par une augmentation de la composante anodique du courant.

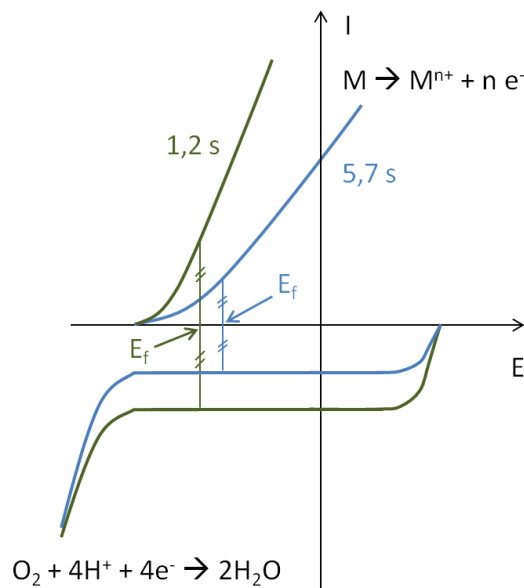


Figure II-17. Représentation schématique de l'évolution du potentiel de corrosion E_f suivant le temps de latence en milieu neutre.

En milieu neutre, il y a toujours dépassivation, ce qui positionne le matériau à l'état actif. Les courbes associées à l'oxydation du matériau ainsi qu'à la réduction du milieu sont alors représentées en bleu (Figure II-17). Il est à noter la présence d'un palier limitant le courant, lié à la diffusion de l'oxygène dissout dans le milieu. Le renforcement de l'agitation du milieu, due à la diminution du temps de latence, modifie les courbes anodique, mais aussi cathodique (courbes vertes). En effet, l'apport renforcé en oxygène dissout entraîne une augmentation du courant cathodique du palier de diffusion. Il en résulte une diminution du potentiel libre plus marquée qu'à 5,7 s (Figure II-15b).

II.3.3 Observation des traces d'usure

Sur les Figure II-18 et Figure II-19 sont respectivement présentées les traces d'usure observées sur l'acier inoxydable et sur les pions en alumine. Il n'y a pas de réelle différence dans la morphologie de l'usure en fonction du temps de latence, seul semble intervenir l'effet du pH. Il est intéressant de considérer d'abord les traces d'usure sur l'acier (Figure II-18) puis celles sur les antagonistes en Al_2O_3 (Figure II-19).

Les traces d'usure sur l'acier révèlent d'une façon générale des rayures abrasives. Pour un milieu acide, quelques zones d'arrachement de matière sont observées sur une surface majoritairement lisse. En outre, les rayures abrasives se devinent difficilement et apparaissent atténuées, les arêtes vives pouvant avoir été dissoutes. Cette hypothèse est renforcée par le faible nombre de débris visibles sur la trace d'usure. L'usure peut donc ici

être décrite comme une usure abrasive associée à de la dissolution, et ce, pour les deux temps de latence. En milieu neutre, bien qu'il subsiste toujours des petites zones d'arrachement de matière, la morphologie de la trace d'usure évolue légèrement. Ainsi, les rayures abrasives semblent plus marquées (Figure II-18d) et davantage de débris sont présents sur la trace d'usure. L'usure reste donc abrasive mais avec une dissolution qui serait moins intense. Un changement apparaît lorsque l'usure intervient en milieu basique. La trace d'usure présente alors une morphologie rappelant une usure à sec avec la production de nombreux débris qui ensuite s'agglomèrent à l'instar d'un mécanisme de mécano-synthèse. Ils forment ainsi une couche sur le matériau d'une épaisseur localement supérieure à 1 μm (Figure II-18f). Dans ces conditions expérimentales, il est difficile d'évaluer un effet de la dissolution dans la morphologie de la trace d'usure.

Il est possible de conclure que dans le cas d'une dissolution intense, comme dans le cas du milieu acide et dans une moindre mesure en milieu neutre, les phénomènes dissolution atténueraient la morphologie issue purement du frottement mécanique. De plus, le pH de la solution modifie nettement les morphologies des traces d'usure. Dans la littérature, il est reporté que la présence d'ions dans le tribosystème modifie la viscosité du milieu à l'image des liquides ioniques [110–114]. En fonction du pH de la solution, ces ions peuvent précipiter, formant ainsi des hydroxydes favorables à la limitation de l'usure car évitant le contact direct entre l'acier inoxydable et l'antagoniste en corindon. En milieu acide, malgré une dissolution intense de l'acier inoxydable, le produit de solubilité des hydroxydes ne peut être atteint et ils ne précipitent pas. A l'inverse, en milieu basique, la précipitation des hydroxydes est massive bien que la dissolution du matériau soit plus faible.

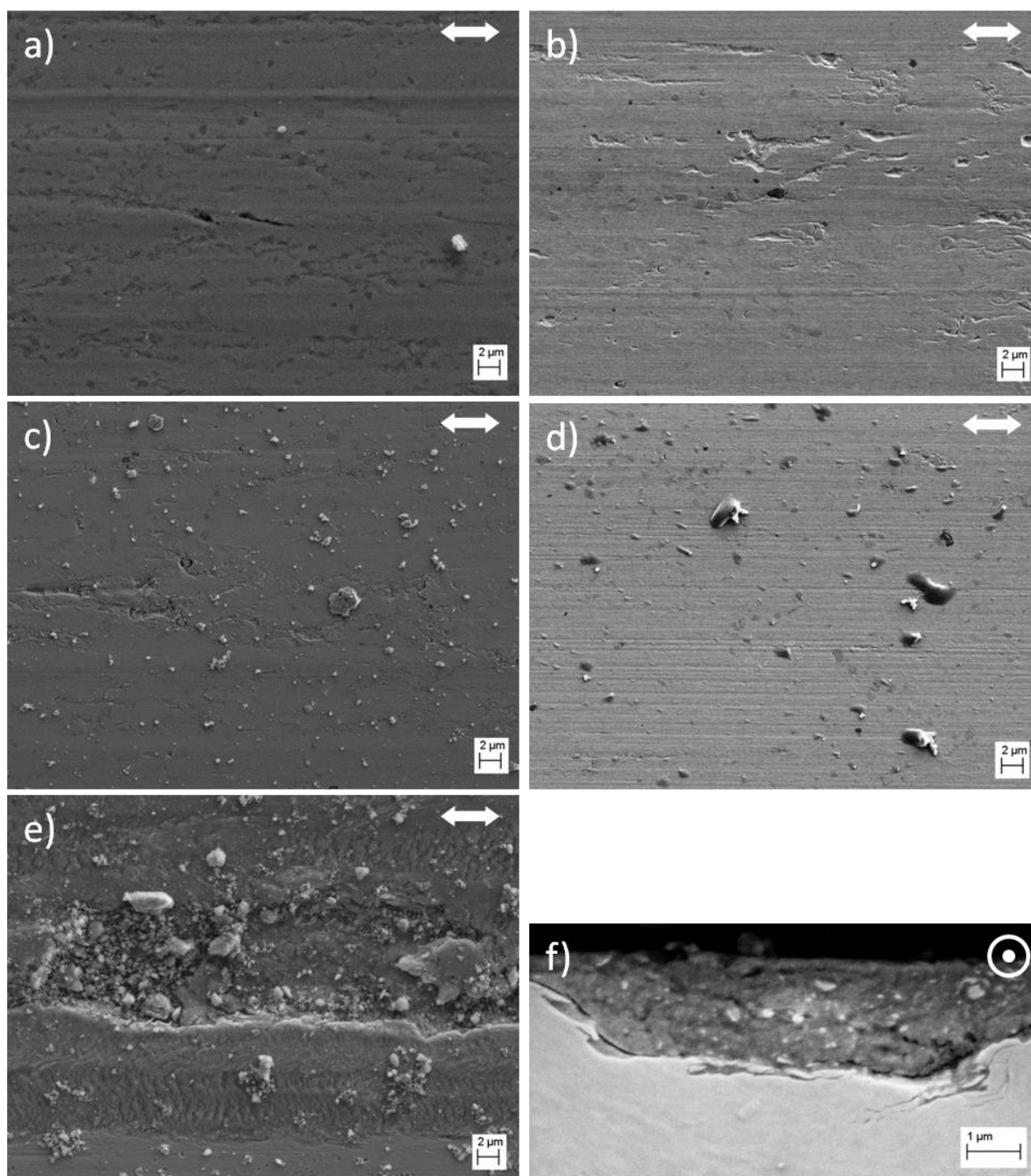


Figure II-18. Observations MEB de la trace d'usure pour des expériences réalisées en milieu acide avec un temps de latence de a) 5,7 et b) 1,2 s ; en milieu neutre avec un temps de latence de c) 5,7 et d) 1,2 s ; en milieu basique avec un temps de latence de 5,7 s e) vue de dessus et f) vue en coupe.

L'observation de l'antagoniste en alumine (Figure II-19) conforte les observations des échantillons en acier inoxydable. En effet, le transfert sur l'antagoniste est d'autant significatif que le milieu est basique, en lien avec la présence de débris constitués majoritairement d'hydroxydes sur la trace d'usure. De même, aucun effet du temps de latence n'est distingué.

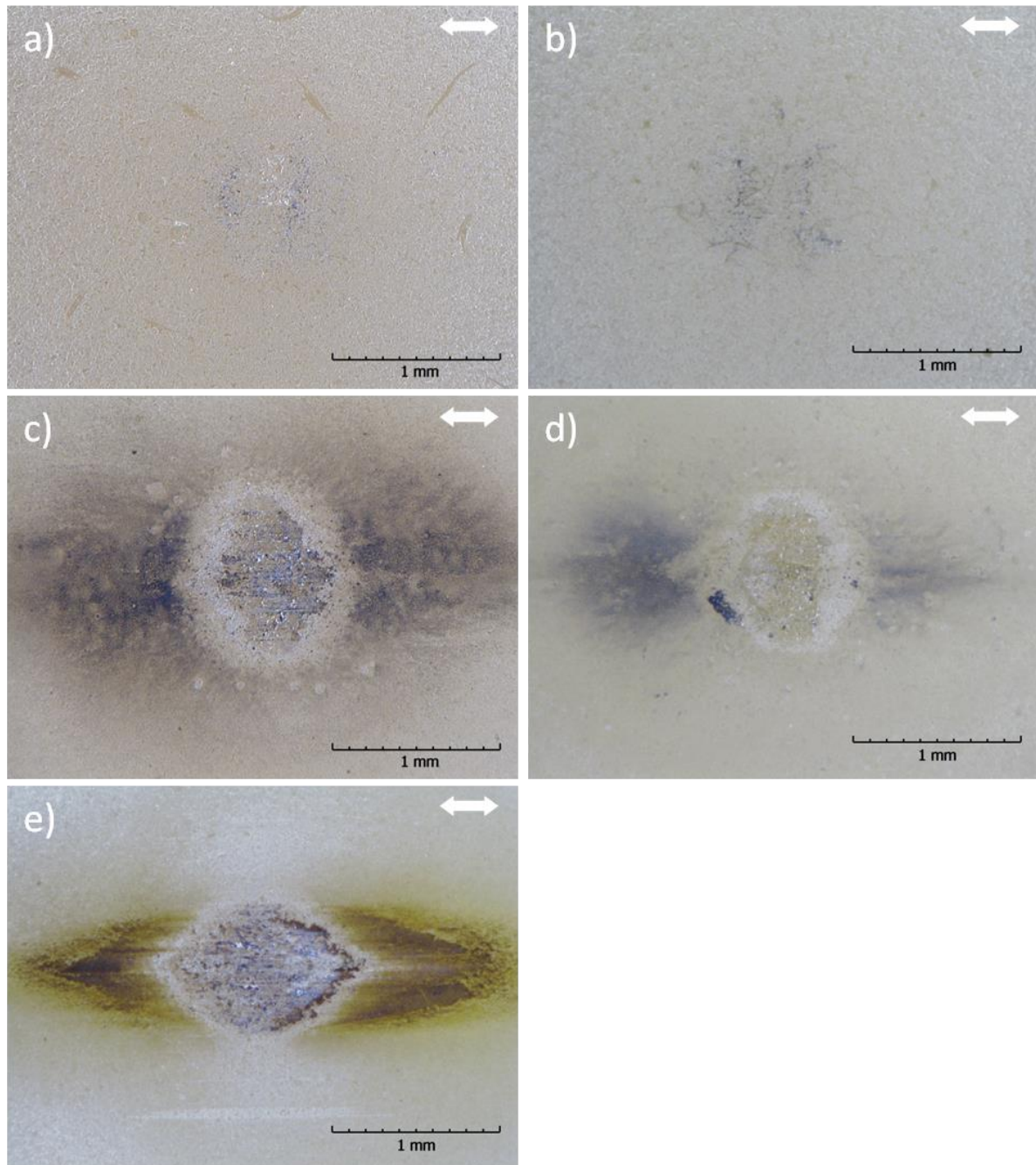


Figure II-19. Observations en microscopie optique de l'antagoniste en alumine pour des expériences réalisées en milieu acide avec un temps de latence de a) 5,7 et b) 1,2 s ; en milieu neutre avec un temps de latence de c) 5,7 et d) 1,2 s ; en milieu basique e) avec un temps de latence de 5,7 s. Les flèches indiquent la direction du frottement.

La composition chimique des débris, obtenue par mesures EDX en MEB (Tableau II-2) indique qu'ils sont majoritairement constitués d'oxydes, de par leur teneur élevée en oxygène, alors qu'elle est négligeable dans l'acier sous-jacent. De même, l'enrichissement relatif en Fe par rapport au Cr au niveau des débris corrobore les phénomènes de dissolution sélective et la composition de la partie externe hydratée du film passif en milieu

basique [101,105]. L'existence de cette couche explique aussi le transfert significatif sur l'antagoniste illustré sur la Figure II-19e.

Tableau II-2. Analyse EDX de la zone observée à la Figure II-18f avec une tension d'accélération de 10 kV. Données en pourcentages atomiques (% at.).

	Couche de débris	Acier inoxydable sous-jacent
O	66	1
Cr/Fe	0,06	0,20

La quantité de débris présents sur la trace d'usure affecte le coefficient de frottement (Figure II-20). En effet, la dispersion des résultats augmente avec le pH. En milieu basique, les surfaces de l'échantillon (Figure II-18e) et de l'antagoniste (Figure II-19e) présentent l'existence d'un troisième corps qui s'agglomère dans le contact et augmente le coefficient de frottement (Figure II-20). Quant au temps de latence, il n'a d'effet significatif sur le coefficient de frottement.

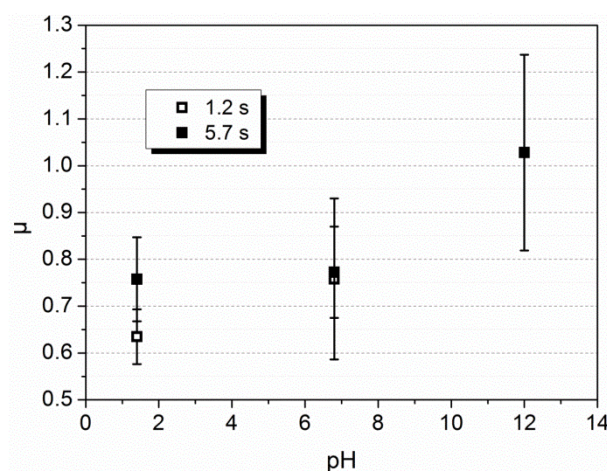


Figure II-20. Coefficients de frottement pour les essais effectués en potentiel libre.

II.3.4 Etude paramétrée de l'évolution de la densité de courant

Cette partie porte sur l'évolution de la densité de courant dont l'obtention est décrite précédemment (voir partie II.2.2.4). La dépasseivation entraîne une augmentation de la densité de courant, suivie d'un phénomène de repassivation pendant le temps de latence (Figure II-21).

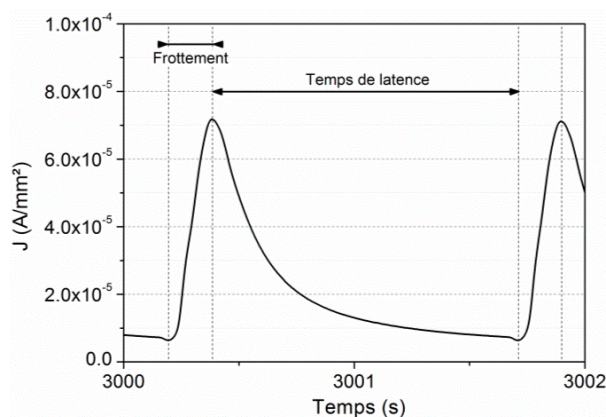


Figure II-21. Evolution de la densité de courant au cours du temps, enregistré pour un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

Dans la littérature, cette décroissance est souvent attribuée à deux composantes lors de la repassivation de la surface [38,53,83,115,116]. Burstein et Marshall postulent deux régimes de croissance de l'oxyde pendant le temps de latence, chacun étant associé à une constante de temps [83,115,116]. L'explication avancée est que les premiers stades de la croissance du film s'effectuent avec une énergie d'activation plus faible que pour les stades ultérieurs [116]. D'autres auteurs, comme Jemmely et al. [38] ou plus récemment Keddad et al. [53], relient cette décroissance à deux phénomènes physiques différents. Le premier serait le recouvrement par le film de la surface mise à nu (2D) tandis que le second serait associé à la croissance du film (3D) une fois la surface recouverte.

II.3.4.1 Méthodes

Pour mettre en évidence les effets du pH et du temps de latence sur les transitoires des densités de courant, ces derniers sont analysés pour chaque condition expérimentale. Seule la décroissance de la densité de courant, c'est-à-dire la partie de la courbe relative à la repassivation, est analysée. Elle donne lieu à des temps caractéristiques et des valeurs minimales atteintes à la fin du temps de latence. Les premiers permettent de quantifier la cinétique de repassivation, les seconds permettent d'évaluer la maturité de la passivation. Plus cette densité de courant est faible, plus le film passif est protecteur. Les diminutions de densité de courant sont quantifiées en les approximant par des fonctions mathématiques. Ces fonctions peuvent être des fonctions puissances [83,89,93] ou exponentielles décroissantes [24,53,93]. Cette dernière forme permet de relier les diminutions de la densité de courant à des paramètres physiques que sont les constantes de temps de repassivation. Pour différencier les deux composantes liées à la densité de courant de repassivation, l'équation utilisée est une somme exponentielle (Eq. II-6) [53].

$$J(t) = J_1 e^{-t/\tau_1} + J_2 e^{-t/\tau_2}$$

Eq. II-6

Dans laquelle J est la densité de courant totale de repassivation, J_1 et J_2 sont respectivement les densités de courant de reformation et de croissance du film, t est le temps considéré et τ_1 et τ_2 sont respectivement les constantes de temps de reformation et de croissance du film. L'approximation d'un transitoire par une fonction de type exponentiel suppose qu'il soit convexe, c'est-à-dire que sa dérivée soit croissante, tel que représenté sur la Figure II-22. Or l'étude de la dérivée indique que seule la portion centrale du transitoire est convexe. Les extrémités du transitoire sont donc exclues de l'analyse. Pour ce faire, les 14 premiers points après le maximum initial de même que les 10 derniers points d'acquisition du transitoire, représentant respectivement 0,07 et 0,05 s, ne sont pas considérés.

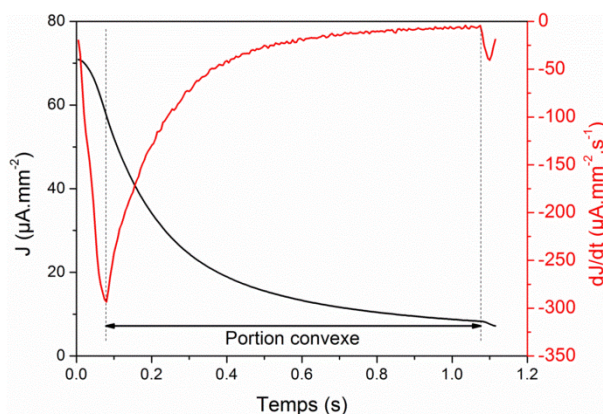


Figure II-22. Evolution de la densité de courant (courbe noire) et de la dérivée de celle-ci (courbe rouge) au cours du temps. Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s.

Une légère variabilité de la fréquence du tribomètre fait également varier la longueur des transitoires décroissants. Pour assurer un traitement identique à chacun d'eux, une fenêtre temporelle d'analyse est sélectionnée pour chaque essai. Lorsque le temps de latence est de 1,2 s (Figure II-23a), la longueur des transitoires étudiés est donnée par la longueur de la portion convexe du plus court transitoire de l'expérience. Lorsque le temps de latence est de 5,7 s, l'ajustement mathématique de la courbe est effectué jusqu'à 3 s après le maximum initial (Figure II-23b), la courbe étant ensuite très plate avec un rapport signal/bruit moins favorable.

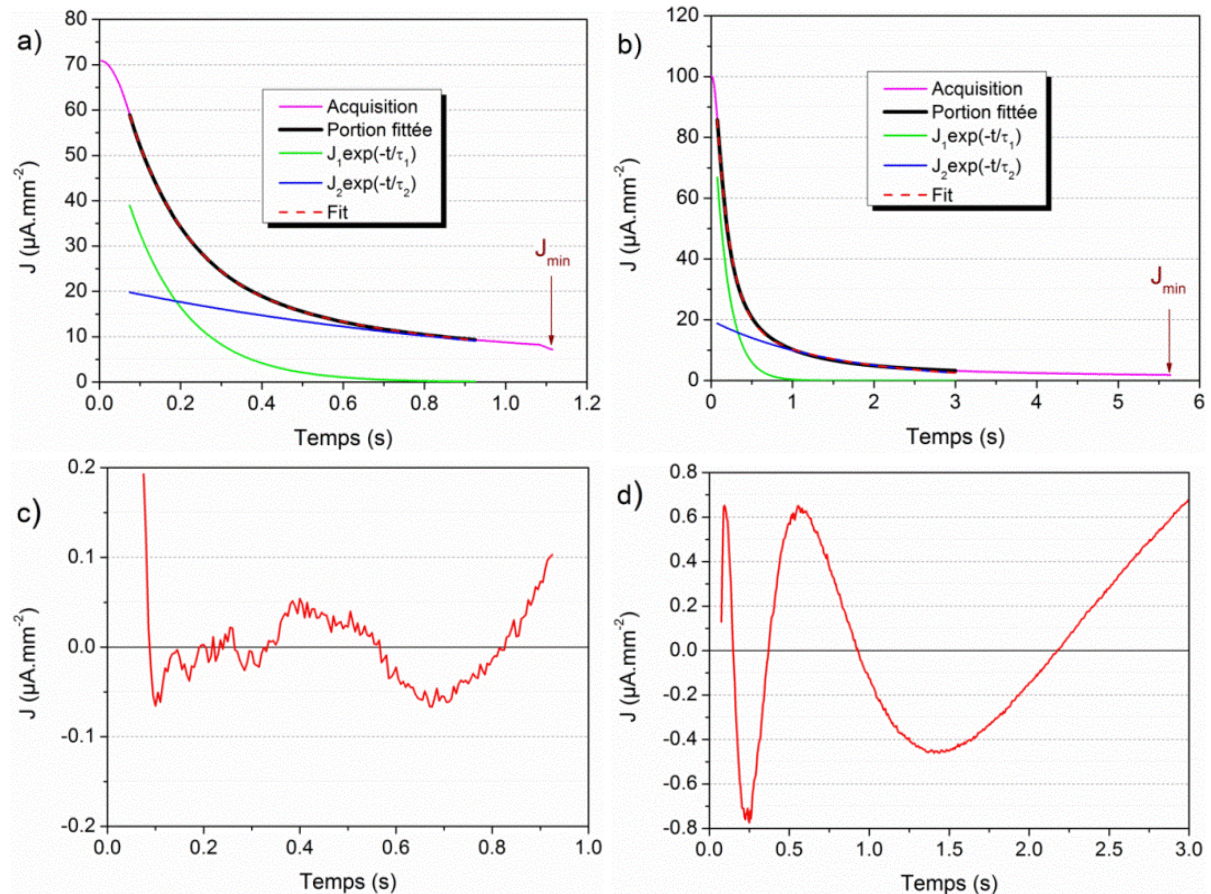


Figure II-23. Fit d'un transitoire de densité de courant pendant un temps de latence de a) 1,2 et b) 5,7 s avec les erreurs associées pour un temps de latence de c) 1,2 et d) 5,7 s.
Essais réalisés sur un échantillon ferritique en milieu acide.

Les différents paramètres obtenus sont :

- J_{min} : valeur minimale de la densité de courant atteinte en fin de transitoire
- τ_1 et τ_2 : constantes de temps

Or ils évoluent au cours du temps, notamment pendant la période de rodage ou lors d'une instabilité expérimentale (Figure II-24).

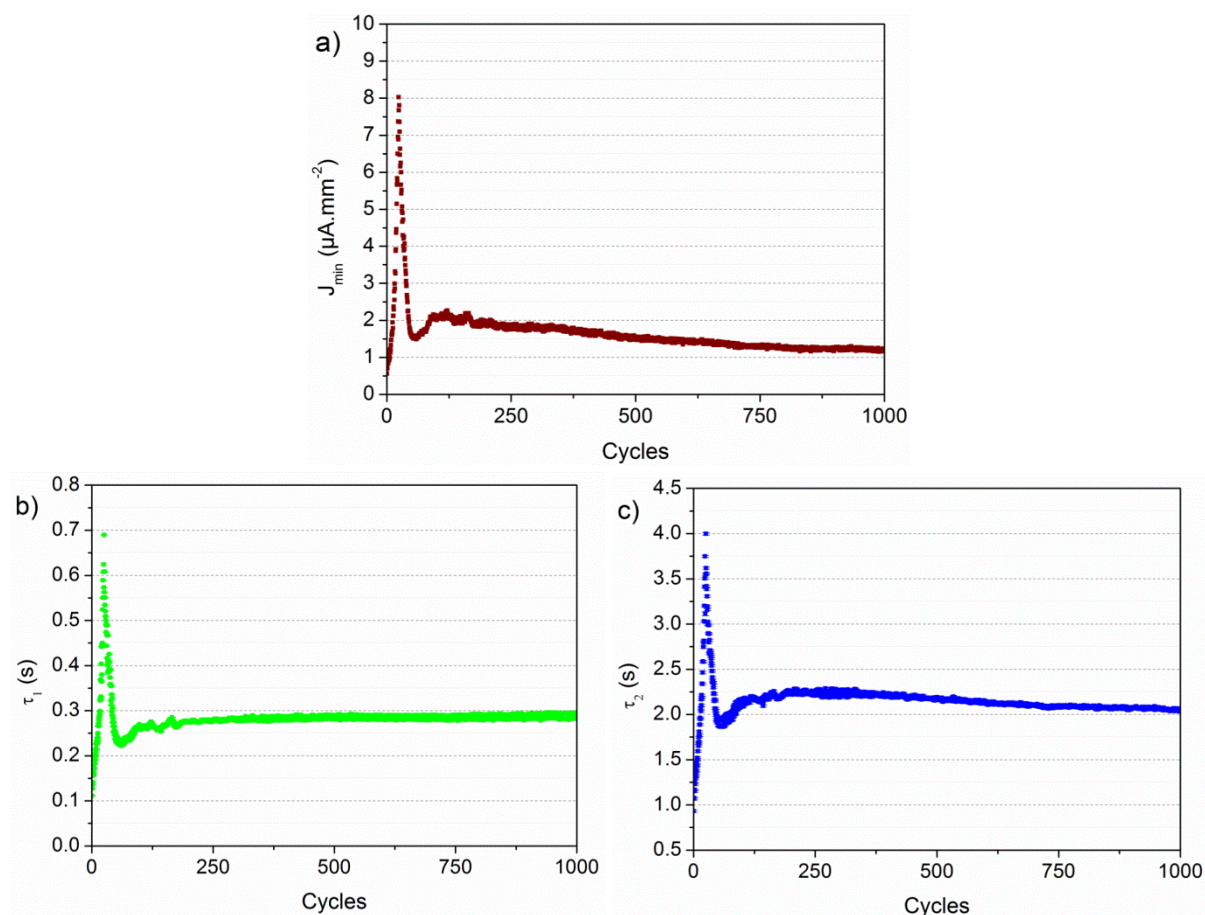


Figure II-24. Evolutions de a) J_{min} , b) τ_1 et c) τ_2 pendant un essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu neutre avec un temps de latence de 5,7 s.

Pour pouvoir comparer les différentes conditions expérimentales, seules les 100 dernières valeurs de chaque paramètre, correspondant aux 50 derniers cycles, sont considérées, alors que l'usure est en régime permanent. Elles sont ensuite moyennées entre les expériences ayant des conditions opératoires identiques.

II.3.4.2 Résultats

Il est à noter que la densité de courant j est calculée, pendant le frottement, relativement à la surface de la trace d'usure, cette dernière étant considérée totalement activée par la sollicitation mécanique, et non relativement à la surface totale de l'échantillon en contact avec l'électrolyte (voir partie II.2.2.4). Cette normalisation du courant par rapport à la surface usée au cours du temps permet une étude comparative entre chaque condition expérimentale.

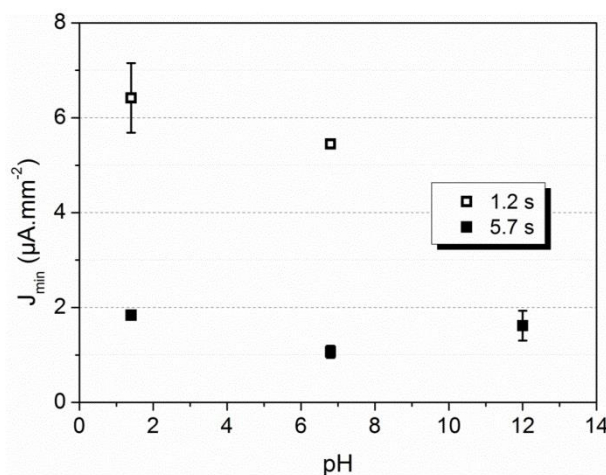


Figure II-25. Evolution de la densité de courant minimum (J_{min}) pour les essais réalisés en potentiel libre.

Quel que soit le pH considéré, la densité de courant minimale J_{min} est plus élevée lorsque le temps de latence est le plus court. Si J_{min} correspond à la maturité du film passif, cela sous-entend que le film n'a, à ce stade, pas retrouvé tout son pouvoir protecteur. Pour un temps de latence de 5,7 s, la densité de courant minimale se situe autour de $1,5 \mu A \cdot mm^{-2}$ quel que soit le pH. Cela veut dire que le film passif a retrouvé son pouvoir protecteur et qu'il est sensiblement le même pour les trois pH, bien que sa nature soit à chaque fois différente. En conclusion, pour 1,2 s de temps de latence, le film passif n'est pas totalement reformé avant que le pion ne reprenne sa course sur la trace d'usure.

Les évolutions des constantes de temps τ_1 et τ_2 en fonction du pH du milieu sont représentées à la Figure II-26.

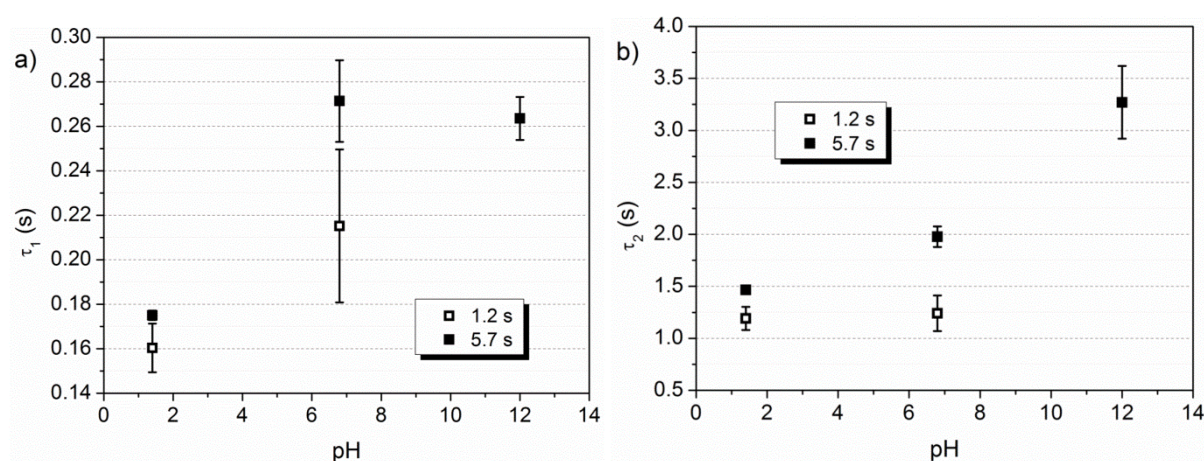


Figure II-26. Evolution des constantes de temps a) τ_1 et b) τ_2 pour les essais réalisés en potentiel libre.

τ_1 (Figure II-26a) est associée aux phénomènes d'adsorption des espèces constitutives de la première couche du film passif et caractérise donc les premiers stades du blocage de la

surface par le film. Cette étape intègre donc à la fois la cinétique de dissolution sélective du matériau et la capacité des espèces en solution à favoriser l'adsorption des premières espèces à la surface du matériau (eau, OH⁻). La constante de temps τ_1 augmente avec le pH pour un temps de latence donné (Figure II-26a). Ainsi plus le milieu est agressif, plus le recouvrement de la surface par les premiers germes du film passif est rapide. C'est une illustration du fait repris dans la description des matériaux à caractère passivable, qui consiste à dire qu'un matériau est d'autant plus passivable qu'il est sensible à la dissolution. Pour un temps de latence plus court, la constante de temps est plus courte, signifiant que le matériau est plus réactif.

τ_2 (Figure II-26b) caractérise la croissance du film une fois les espèces adsorbées, traduisant ainsi le passage du film passif de 2D à 3D. Il faut donc y intégrer l'épaississement du film et son entretien. Pour un temps de latence de 1,2 s, τ_2 est de 1,2 s environ, ce qui laisse à penser que le film n'a pas atteint sa phase de croissance et d'entretien. Ceci confirme ce qui était évoqué précédemment dans l'analyse des densités de courant. Cette valeur n'est donc pas représentative d'un mécanisme. En revanche, pour un temps de latence de 5,7 s, il est possible d'enregistrer une valeur de constante de temps cohérente avec les cinétiques d'épaississement et d'entretien du film passif. Ainsi, les résultats montrent que la maturité du film est obtenue d'autant plus facilement que le milieu est acide.

Toutes ces constantes de temps traduisent des aptitudes à former et faire croître le film. Il faut aussi avoir à l'esprit que les surfaces sont plus ou moins perturbées par l'usure et que le taux de débris élevé en milieu basique peut aussi expliquer une moins bonne aptitude à la passivation des matériaux exposés dans ce milieu.

II.3.5 Détermination des volumes et des contributions à l'usure

La quantification des différents volumes d'usure s'effectue sur la base des méthodes de caractérisation détaillées dans le Chapitre I. Ils sont reliés par la relation Eq. II-7.

$$V_{tot} = V_m + V_{U.A.E.} + V_{E.A.U.} + V_{diss} \quad \text{Eq. II-7}$$

Dans ce qui vient d'être développé, sous potentiel libre, l'activation de la surface sous frottement atteint un potentiel permettant la reformation d'un film passif pour les 3 milieux étudiés. Le volume de dissolution est alors considéré comme négligeable, par analogie avec les essais réalisés sous potentiel passif appliqué. Ceci entraîne une simplification de la relation reliant les différents volumes d'usure (Eq. II-8).

$$V_{tot} = V_m + V_{U.A.E.} + V_{E.A.U.} \quad \text{Eq. II-8}$$

II.3.5.1 Méthodes

L'étude sous potentiel imposé du Chapitre I a permis la détermination du volume d'usure mécanique V_m . Ce dernier a été obtenu sous une polarisation cathodique qui inhibe les réactions de dissolution. Ainsi, il correspond à une usure mécanique dans un milieu rendu non agressif. Il peut donc être utilisé indifféremment dans tous les milieux étudiés.

Le volume d'usure total V_{tot} est toujours obtenu par profilométrie, le volume de dissolution V_{diss} est négligé et le volume d'usure accélérée par l'électrochimie $V_{U.A.E.}$ est calculé une fois les autres volumes d'usure connus.

Il existe cependant une différence dans la détermination du volume d'usure relatif à l'électrochimie accélérée par l'usure $V_{E.A.U.}$. En effet, en potentiel libre, la repassivation de la surface n'est pas imposée par le potentiostat. Il existe donc à la fin du temps de latence un courant résiduel. Il convient donc de prendre en compte le courant $I_{frottement}$, égal à la différence entre le courant mesuré $I_{mesuré}$ et le courant moyen avant frottement I_{base} , (Figure II-27).

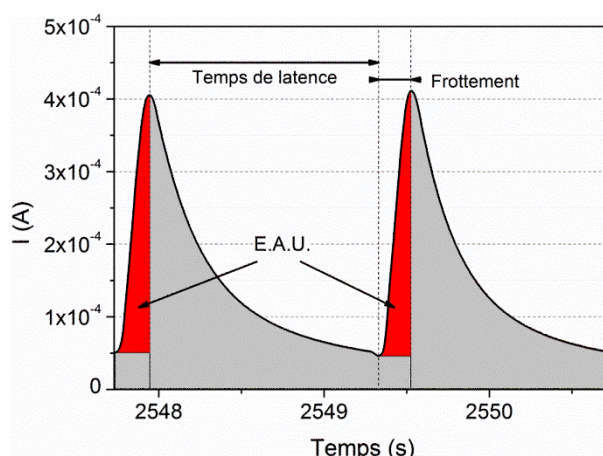


Figure II-27. Evolution du courant pendant un cycle de frottement. Essai réalisé sur un échantillon ferritique en milieu neutre avec un temps de latence de 1,2 s. Les aires rouges représentent les charges considérées dans le calcul de $V_{E.A.U.}$.

La quantification de cette composante de l'usure (E.A.U) s'effectue donc par analogie avec sa détermination en potentiel passif appliqué en modifiant simplement la ligne de base de l'intégrale (aires rouges dans la Figure II-27). Cette dernière est prise égale à la valeur de $I_{frottement}$ au début du transitoire croissant afin de ne pas tenir compte des charges encore impliquées dans la repassivation. La quantité des charges associée à chaque (i) mouvement du pion sur la surface $Q_{frottement,i}$ s'obtient à partir de la relation Eq. II-9.

$$Q_{frottement,i} = \int_{t_{début,i}}^{t_{fin,i}} [I_{frottement,i}(t) - I_{frottement,i}(t_{début,i})] dt \quad \text{Eq. II-9}$$

En suivant la même méthodologie que celle suivie dans le Chapitre I (voir partie I.4.2.3), cette quantification est appliquée à l'ensemble des transitoires de courant, les quantités de charges associées sont alors sommées sur l'ensemble de l'essai puis convertie en $V_{E.A.U.}$ à partir de la loi de Faraday.

II.3.5.2 Volumes d'usure

Cette partie présente les différentes composantes du volume d'usure en fonction du pH et du temps de latence. Dans un premier temps, ceux liés à l'électrochimie accélérée par l'usure $V_{E.A.U.}$ sont reportés dans la Figure II-28.

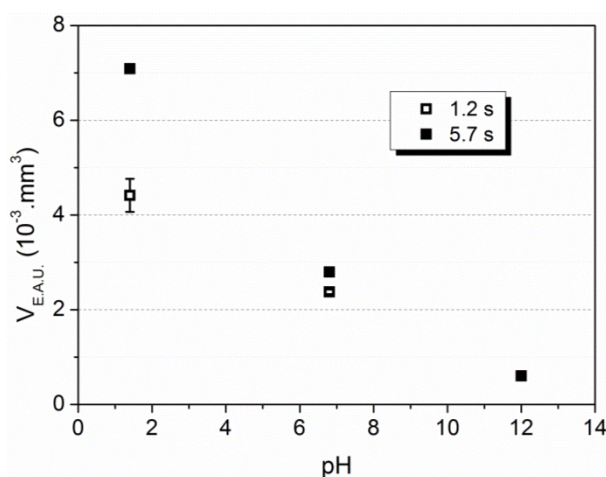


Figure II-28. Volumes d'usure liés à l'électrochimie accélérée par l'usure ($V_{E.A.U.}$) pour les essais effectués en potentiel libre.

Les résultats confirment l'analyse de la morphologie de la surface (voir partie II.3.3), montrant que la dissolution induite par la mécanique (E.A.U.) est d'autant plus intense que le milieu est acide. Très peu de charges sont ainsi libérées pendant le frottement en milieu basique, entraînant un $V_{E.A.U.}$ très faible, l'épaisse couche de débris contribuant vraisemblablement aussi à limiter la dissolution du matériau.

Par contre, un effet du temps de latence apparaît. Il y a diminution de $V_{E.A.U.}$ pour un temps de latence plus court. Moins de charges sont donc libérées pendant le frottement lorsque la repassivation de la surface n'est pas complète. En effet, en diminuant le temps de latence, le rapport des surfaces actives/passives augmente ce qui défavorise le couplage galvanique et donc la dissolution du matériau. La diminution de $V_{E.A.U.}$ est plus marquée en milieu acide. Le milieu étant plus agressif, le couplage galvanique entre zones anodiques et cathodiques est plus fort et donc plus sensible au rapport des surfaces anodiques/cathodiques.

Dans un second temps, les volumes d'usure totale V_{tot} et d'usure accélérée par l'électrochimie $V_{U.A.E.}$ sont représentés respectivement dans les Figure II-29a et b.

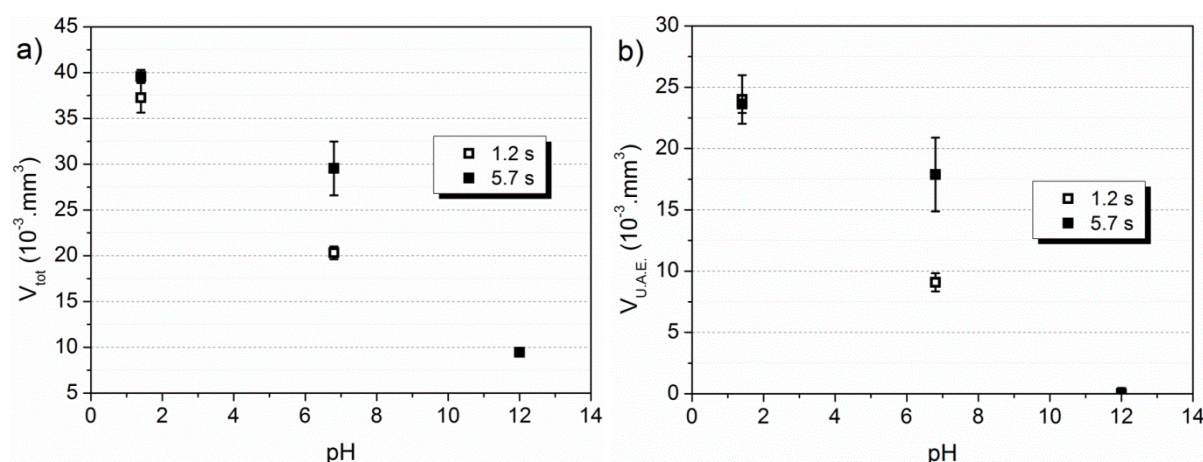


Figure II-29. Volumes d'usure a) totale (V_{tot}) et b) accélérée par l'électrochimie ($V_{U.A.E.}$) pour les essais effectués en potentiel libre.

Les évolutions de V_{tot} (Figure II-29a) et de $V_{U.A.E.}$ (Figure II-29b) étant similaires, la suite de la discussion ne portera que sur $V_{U.A.E.}$. Ce dernier dépend de la nature du film passif ainsi que de l'avancement de sa reformation.

Pour un temps de latence de 5,7 s, $V_{U.A.E.}$ augmente avec l'acidité du milieu (Figure II-29b) [50]. En effet, l'étude de la constante de temps τ_2 (Figure II-26b) a montré dans ces conditions que l'épaississement du film est plus rapide. Le film est dès lors d'autant plus susceptible de modifier les propriétés mécaniques de la surface, pouvant la rendre plus dure [76,77] et donc abrasive, par exemple en limitant l'émergence et l'annihilation des dislocations en surface [9,35,45]. En milieu basique, la valeur très faible de $V_{U.A.E.}$ s'explique à la fois par une valeur de τ_2 très grande et par un effet protecteur des débris. En effet, à pH basique, les oxydes et hydroxydes de Fe ne se dissolvent pas et s'accumulent pour former une véritable couche de débris (Figure II-18e). Ce 3^{ème} corps, peut permettre l'accommodation du cisaillement induit par la sollicitation mécanique [68,69], voire limiter la pénétration du pion dans le matériau, contribuant ainsi à diminuer l'usure [50].

Lorsque le temps de latence est diminué de 5,7 à 1,2 s, $V_{U.A.E.}$ présente une évolution différente entre le milieu acide et le milieu neutre (Figure II-29b). En milieu acide, $V_{U.A.E.}$ reste inchangé avec le temps de latence. En effet, même si le film passif est nécessairement plus mince à 1,2 s qu'à 5,7 s de temps de latence, il conserve son caractère délétère pour la tenue en tribocorrosion car étant majoritairement composé d'oxyde. Par contre, $V_{U.A.E.}$ diminue avec le temps de latence en milieu neutre. Dans ces conditions de pH, la part de l'oxyde diminue au bénéfice de la part de l'hydroxyde dans le film passif [101,105]. Le milieu

étant moins agressif, la dissolution du matériau est moins intense et la croissance du film plus lente (Figure II-26b). L'oxyde se formant par déprotonations successives à partir de l'hydroxyde ou de l'eau liée [104], le temps de latence court ne permet pas à la partie oxyde au film de croître autant qu'à 5,7 s. Ceci diminue le caractère abrasif du film passif et donc $V_{U.A.E.}$.

II.3.5.3 Proportion des contributions à l'usure

Les différents volumes d'usure ainsi que leurs contributions respectives sont reportées pour chaque pH et temps de latence à la Figure II-30.

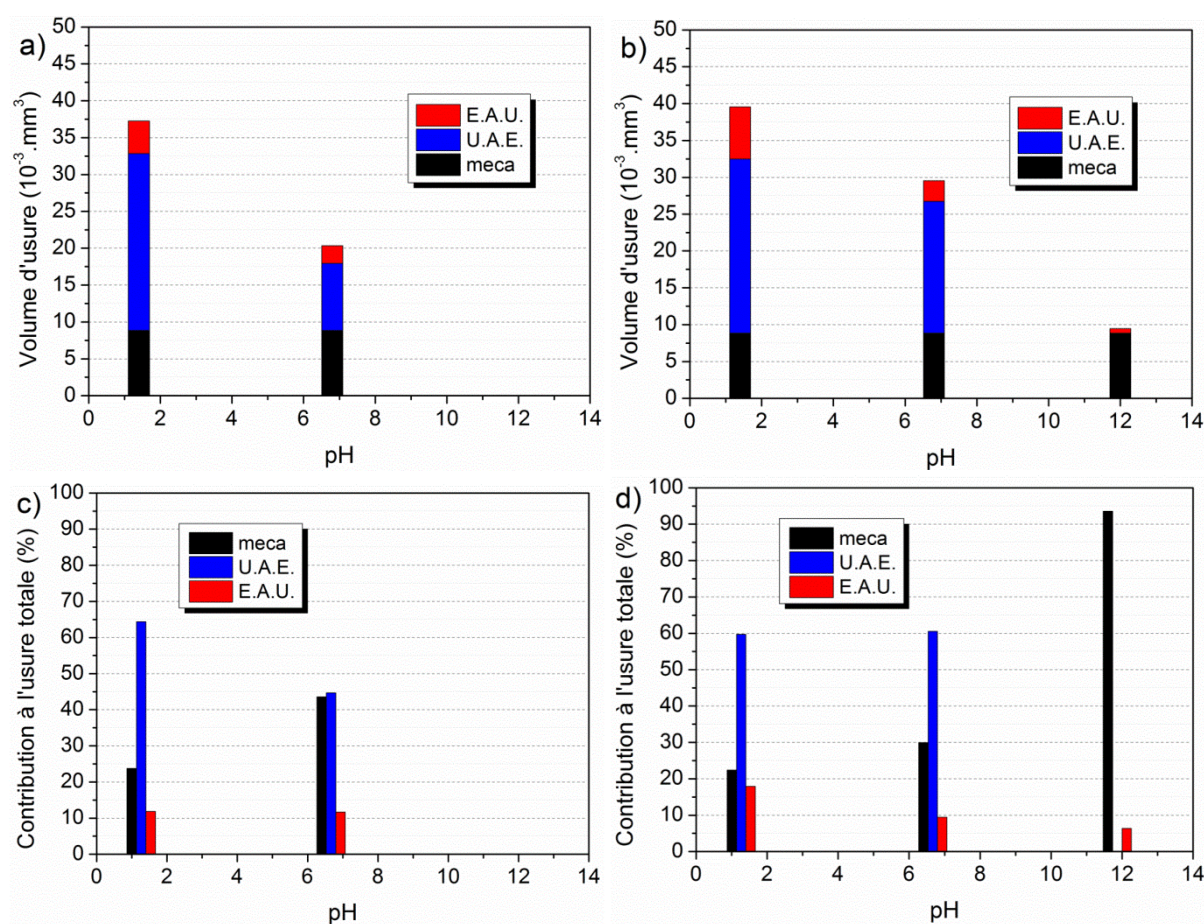


Figure II-30. Détail des volumes d'usure avec un temps de latence de a) 1,2 et b) 5,7 s ; contributions à l'usure avec un temps de latence de c) 1,2 et d) 5,7 s.

Dans un premier temps, l'effet du pH est décrit pour le temps de latence de 5,7 s. Dans un second temps, l'effet du temps de latence est discuté pour les milieux acides et neutres. Pour un temps de latence de 5,7 s, l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.) est majoritaire dans les milieux acide et neutre. Le temps de latence est alors suffisant pour permettre la reformation de la partie oxyde du film passif, responsable des modifications des

propriétés mécaniques de la surface. En milieu basique, la couche de débris/hydroxydes accumulée sur la surface limite considérablement l'usure, rendant l'U.A.E. négligeable. L'usure est alors principalement mécanique avec une faible contribution de la dissolution par E.A.U., comme le laissait présager la morphologie de la trace d'usure (Figure II-18e).

La diminution du temps de latence de 5,7 à 1,2 s ne modifie pas les proportions des différentes contributions à l'usure de la même façon en milieu acide qu'en milieu neutre. En effet, en milieu acide, les proportions sont conservées, signe que la partie oxyde du film provoque les mêmes modifications des propriétés mécaniques de la surface bien que sa maturation soit moindre à 1,2 s de temps de latence. En revanche, la part de l'U.A.E. diminue en milieu neutre, suite au caractère moins abrasif de la surface, jusqu'à égaler celle de la mécanique.

II.4 Conclusion

La méthode de quantification des différentes contributions à l'usure par tribocorrosion en potentiel libre, présentée dans ce chapitre, a permis de discuter des influences croisées de l'acidité du milieu et du temps de latence.

Pour un temps de latence de 5,7 s, le pH constitue le paramètre déterminant car il conditionne la nature du film passif ainsi que sa cinétique de reformation. Ainsi dans un milieu plus acide, la proportion de l'oxyde dans le film passif est plus grande et la cinétique de reformation plus rapide. Les propriétés mécaniques de la surface sont dès lors davantage modifiées et l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.) augmente. Dans le même temps, l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) augmente elle aussi car les réactions d'oxydation sur la surface mise à nu sont alors plus intenses. A l'inverse, l'augmentation du pH favorise la formation d'hydroxydes dans le milieu tout en limitant les cinétiques de dissolution des débris. Ces derniers peuvent alors limiter l'abrasion de la surface en cas d'accumulation massive dans le contact, rendant l'U.A.E. négligeable.

La diminution du temps de latence de 5,7 à 1,2 s ne permet pas une repassivation complète de la zone frottée. La surface encore active à la fin du temps de latence étant plus grande, l'intensité du couplage galvanique entre les zones cathodique et anodique diminue, entraînant une diminution de $V_{E.A.U.}$. Le manque de maturation du film passif avec un temps de latence plus court se traduit différemment suivant le pH du milieu. En milieu acide, le film passif, bien que plus mince, est majoritairement constitué d'oxyde. Rapidement reconstruit, il modifie donc les propriétés mécaniques de la surface de la même manière que pour un temps de latence plus long, ce qui résulte en un $V_{U.A.E.}$ similaire. En revanche, en milieu neutre, la partie oxyde du film passif n'a pas suffisamment de temps pour se former ce qui diminue le caractère abrasif de la surface et réduit ainsi $V_{U.A.E.}$.

Chapitre III. Influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion d'un acier inoxydable

III.1 Introduction

Les protocoles d'étude du comportement en tribocorrosion d'un acier inoxydable ferritique ont été présentés, en potentiel imposé dans le Chapitre I et en potentiel libre dans le Chapitre II. Il a été montré qu'il est possible, non seulement de déterminer le volume d'usure totale en fonction du potentiel imposé (caractère oxydant) ou de l'acidité du milieu couplée à la fréquence de sollicitation en potentiel libre, mais aussi d'en évaluer les différentes contributions (mécanique, dissolution et effets de synergie). Cette partie s'attachera à identifier le rôle de la microstructure, à composition chimique fixée, sur ces différentes composantes de l'usure.

En reprenant l'équation d'Archard (Eq. II-1), déjà évoquée dans le Chapitre II, il apparaît que le volume usé sous frottement sec V d'un matériau dépend de sa dureté H , dans le cas d'alliages métalliques monophasés [117,118].

$$V = k \times \frac{F_N \times d}{H} \quad \text{Eq. III-1}$$

Sous conditions mécaniques fixées, la dureté apparaît comme le paramètre matériau limitant l'usure. Plusieurs études ont montré qu'elle est effectivement un paramètre clé, limitant la pénétration des abrasifs dans le matériau [119] et diminuant l'aire réelle de contact [120,121].

Cette relation n'est cependant pas systématiquement vérifiée dans le cas des aciers, notamment en cas de biphasage de la microstructure, avec formation d'une phase dure et d'une phase moins dure [122]. Ainsi, un matériau martensitique avec des îlots de ferrite possède une meilleure résistance à l'abrasion qu'un acier 100% martensitique de même composition chimique, malgré une dureté macroscopique inférieure de 100 HV. Cela a été expliqué par les auteurs par une meilleure ductilité de la subsurface [122]. Cette classe d'acier au carbone présentant une microstructure biphasée ferrito-martensitique, appelée *Dual Phase*, a beaucoup été étudiée en abrasion à sec. L'ensemble des résultats obtenus présente une grande variabilité en raison du caractère disparate des dispositifs expérimentaux, des nuances d'acier et de leurs taux de biphasage. La majeure partie des travaux réalisés sur les acier *Dual Phase* montre que la résistance à l'abrasion de ces aciers augmente avec la proportion en martensite, tant que la percolation de cette phase, pouvant faciliter la propagation de fissures, n'a pas lieu [123]. Aksoy et al. ont, quant à eux, observé

la tendance inverse, à savoir que l'usure augmente avec le taux de martensite dans un *Dual Phase* [124]. Les auteurs attribuent cette tendance à une consommation partielle de l'énergie libérée lors du frottement par la déformation plastique de la phase ductile, effet d'autant plus intense que sa proportion et sa ductilité et sont élevées. Ainsi, il apparaît que la dureté d'un matériau n'est pas l'unique paramètre pertinent pour évaluer sa résistance à l'usure et que d'autres grandeurs, telles la ductilité ou le biphasage, sont aussi à prendre en considération [123].

En suivant la même approche, des travaux ont été menés sur l'influence du biphasage sur la tenue à la tribocorrosion d'un acier. Mischler et al. ont donc effectué différents traitements thermiques sur un acier au carbone, pour étudier l'influence de la dureté et/ou de la microstructure sur sa tenue à la tribocorrosion [13]. Si sous potentiel cathodique appliqué, une diminution de l'usure est observée avec l'augmentation de la dureté, aucune tendance claire ne ressort sous potentiel passif appliqué, tant pour le volume d'usure totale que pour le volume de corrosion assisté par l'usure $V_{C.A.U.}$. Cependant se focalisant sur la dureté, cette étude ne s'est pas intéressée à la microstructure elle-même et aux phases présentes. Dans d'autres travaux, des études comparatives entre différentes microstructures ont été menées sur des aciers inoxydables pour déterminer celle(s) présentant les meilleures caractéristiques vis-à-vis de la tribocorrosion [18,39,42,55]. En considérant des microstructures simples, Stachowiak et Zwierzycki [55] se sont intéressés, sous potentiel passif appliqué, à 3 aciers de compositions chimiques différentes, présentant des microstructures ferritique, austénitique et martensitique. Le volume d'usure totale ainsi que le courant sous frottement sont plus élevés pour l'acier ferritique, que pour l'acier martensitique, que pour l'acier austénitique. Cette observation est reliée par les auteurs aux propriétés mécaniques des aciers, sans préciser lesquelles, mais la dureté ne peut à elle seule expliquer ces résultats. Des microstructures biphasées (duplex et *Dual Phase*) ont aussi été étudiées [18,39,42]. Lu et al. ont ainsi comparé les usures totales obtenues en potentiel libre sur aciers ferritique, austénitique et duplex et ont montré que l'usure est la plus faible dans le cas du duplex sous de fortes charges [39]. Le caractère bénéfique de la microstructure duplex sur la microstructure austénitique est confirmé en potentiel libre ou maintenu potentiostatiquement au potentiel de corrosion par Von der Ohe et al. [18]. En effet, l'usure totale ainsi que $V_{C.A.U.}$ sont moins élevés pour le duplex. Moine et al. [42] ont quant à eux étudié le comportement à la tribocorrosion d'aciers ferritiques et ferrito-martensitiques en potentiel libre, montrant que l'usure totale est plus élevée dans un milieu chloruré pour le matériau biphasé à cause d'une interaction avec la phase fragile que constitue la martensite. Il semble aux travers de ces différentes études, qu'une interaction entre les deux phases d'un acier biphasé peut limiter l'usure ou au contraire la favoriser.

Le biphasage constitue donc une voie prometteuse mais les données sont contradictoires sur le sujet. Les études précédentes ne permettent donc pas de déterminer aisément la microstructure la plus adaptée puisque les matériaux comparés ne présentent pas la même composition chimique. Il est ainsi impossible de distinguer la part provenant de la microstructure de celle provenant de la composition chimique dans la tenue à la tribocorrosion. Pour véritablement étudier l'effet du biphasage et de l'interaction entre les phases sur la tribocorrosion, il convient d'étudier des matériaux de composition chimiques identiques mais avec des microstructures différentes, obtenues via le procédé d'élaboration ou un traitement thermique judicieux.

Dans ce chapitre, un traitement thermique est réalisé sur l'acier inoxydable ferritique utilisé dans les Chapitre I et Chapitre II, possédant un domaine biphasé à haute température, pour obtenir une microstructure ferrito-martensitique s'approchant de celle des aciers *Dual Phase*. Son comportement à la tribocorrosion est étudié en potentiels imposé et libre, selon les protocoles détaillés respectivement dans les Chapitre I et Chapitre II.

III.2 Effets du traitement thermique sur la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques

III.2.1 Protocole de traitement thermique

Le traitement thermique réalisé est largement inspiré de celui pratiqué sur les aciers *Dual Phase* présentant à chaud un domaine biphasé austénite-ferrite, également appelé domaine intercritique. Lors du traitement isotherme dans ce domaine, les carbures se dissolvent et une partie de la ferrite se transforme en austénite qui s'enrichit alors en carbone du fait de sa plus grande solubilité dans cette phase. Une augmentation de la température et/ou de la durée du traitement isotherme dans le domaine intercritique permet alors d'accroître la proportion d'austénite à chaud [119,121,124–127]. Ce traitement à haute température est suivi d'une trempe afin de transformer l'austénite en martensite et d'obtenir au final une microstructure ferrito-martensitique.

L'acier inoxydable ferritique sélectionné pour cette étude contient 16,10% massique de Cr et respectivement 0,20%, 0,03%, et 0,03% massique de Ni, C et N. En présence des éléments gammagènes que sont Ni, C et N, le domaine intercritique, généralement observé pour des teneurs en chrome comprises entre 12 et 13% massique, se retrouve décalé vers 16% massique, rendant le traitement thermique compatible avec le matériau utilisé (Figure III-1).

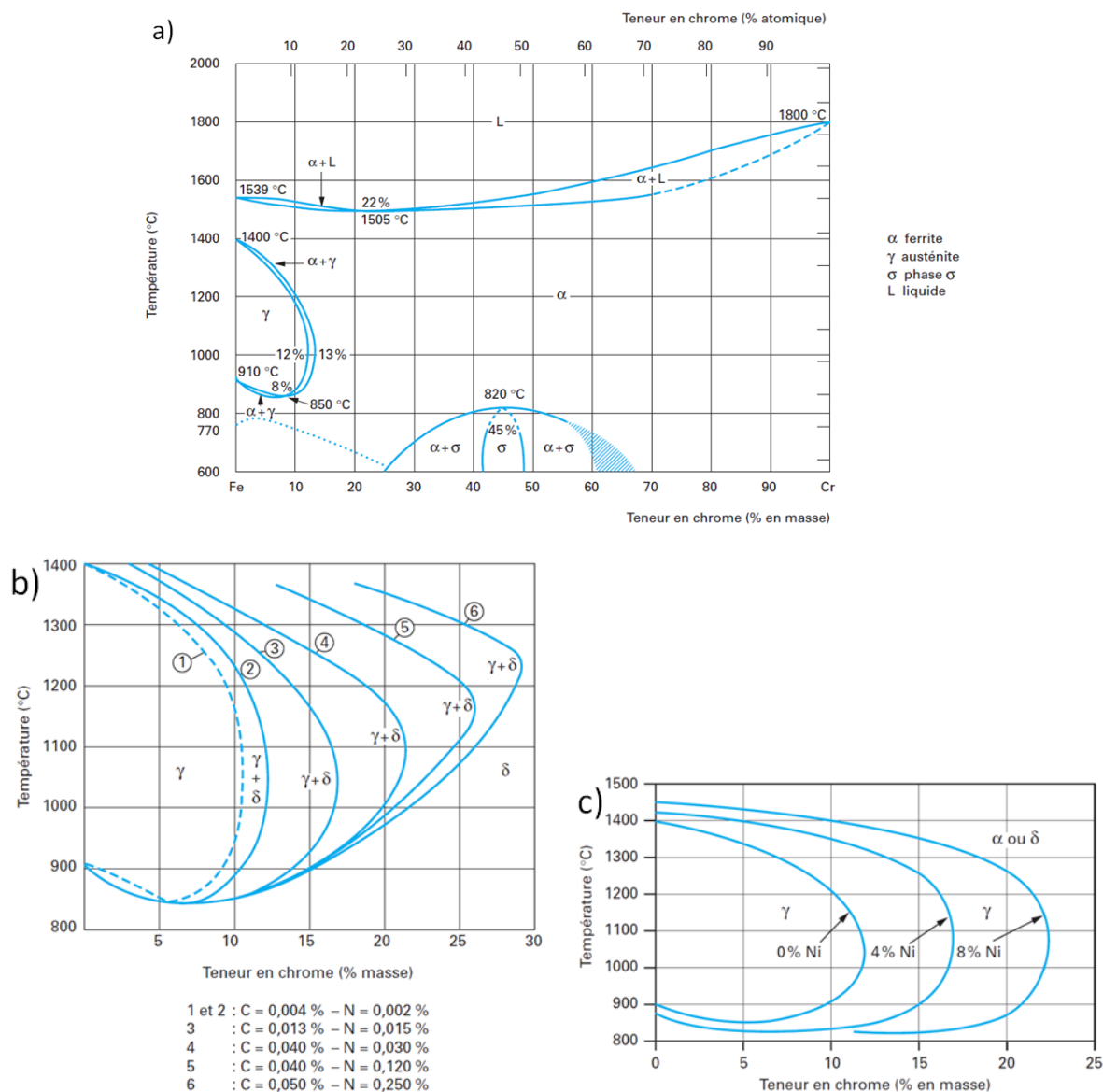


Figure III-1. a) Diagramme de phase du binaire Fe-Cr ; b) et c) effets des teneurs en éléments gammagènes sur celui-ci [128].

Le traitement thermique retenu par la société APERAM consiste en une montée et un maintien en température à 1000°C jusqu'à la dissolution complète des carbures et la transformation partielle de la ferrite en austénite. Le refroidissement à l'air pulsé permet ensuite l'obtention d'un acier inoxydable de microstructure ferrito-martensitique.

III.2.2 Microstructures

III.2.2.1 Morphologies des phases

L'observation de la microstructure de l'acier inoxydable ferritique (noté F) montre des carbures orientés dans la direction de laminage et des grains de ferrite plus ou moins

équiaxes avec des tailles comprises entre 10 et 100 μm (Figure III-2a). La microstructure de l'acier inoxydable biphasé (noté FM) présente quant à elle une répartition homogène des ilots de martensite aux joints de grains de la phase ferritique. De plus, aucun grossissement des grains de ferrite n'est visible après le traitement thermique.

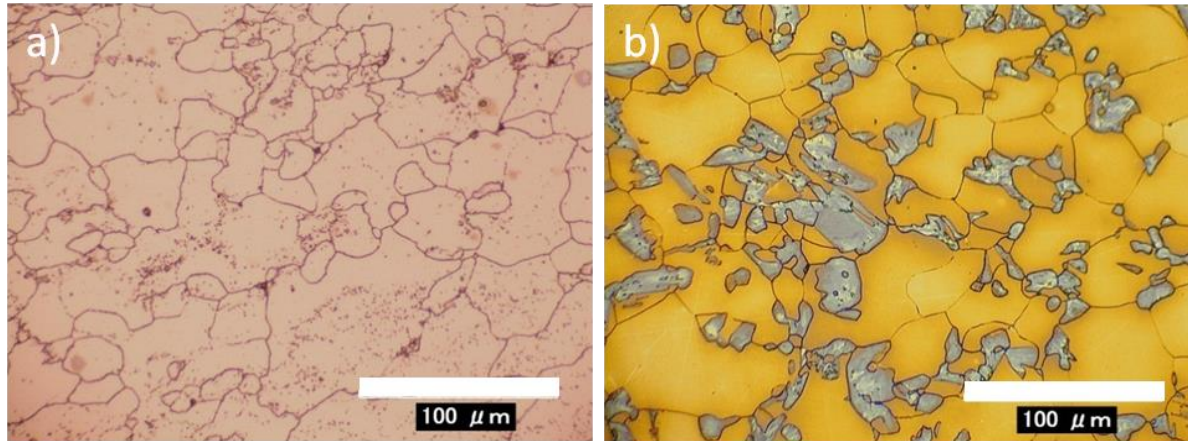


Figure III-2. Observations au microscope optique (KH-7700 de la société HIROX) des microstructures des aciers inoxydables a) F et b) FM. Plat de la tôle après attaque électrochimique (solution d'acide nitrique à 60% massique, 3 min sous 0,5 V).

Coloration jaune de la ferrite : solution de soude 40% massique, 1 min sous 2 V.

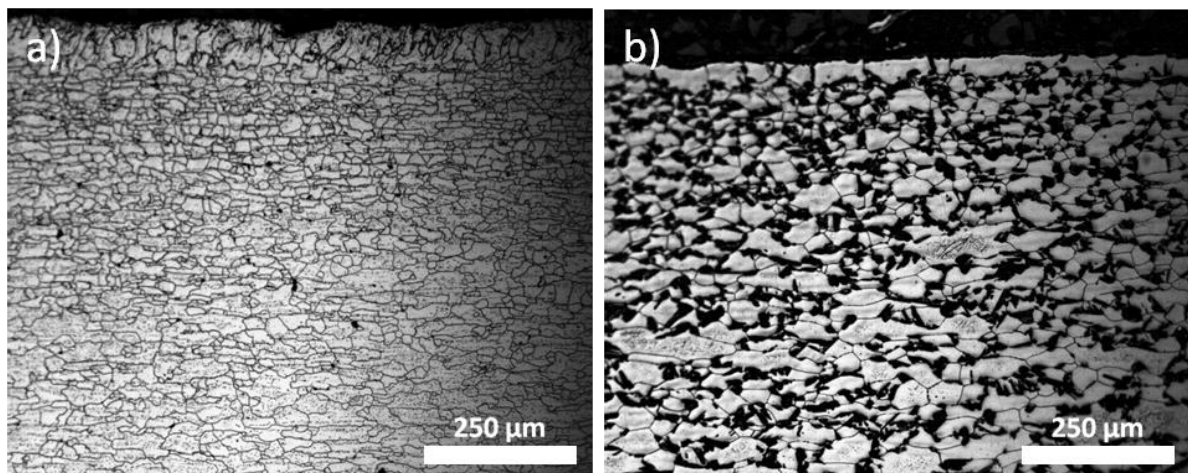


Figure III-3. Microstructures des aciers inoxydables en coupes transversales, enrobées, polies puis attaquées électrochimiquement pour a) le F et b) le FM. La surface de l'échantillon de l'image a) n'est pas polie avant enrobage, il est alors possible d'observer l'état de surface industriel (en haut), éliminé par polissage pour l'étude en tribocorrosion. Observations réalisées avec un microscope optique BX51M de la société OLYMPUS.

Des coupes métallographiques sur les deux microstructures confirment que le traitement thermique affecte bien en volume le matériau (Figure III-3). Que ce soit en peau ou à cœur, des analyses d'images (avec le logiciel ImageJ) des micrographies indiquent un taux de martensite de l'ordre de 30% (surfaces analysées de chaque zone de 1,5 mm^2).

Suite au laminage, une évolution de la taille des grains de la peau jusqu'au cœur du matériau peut être observée sur les coupes métallographiques. Cette hétérogénéité morphologique des grains en fonction de la profondeur est quantifiée par la détermination du diamètre équivalent moyen des grains obtenu lors d'analyses EBSD (voir Annexe E). La Figure III-4 montre que sur les 700 premiers μm sous la surface, la taille de grain moyenne augmente de 7 à 25 μm . Ce profil de taille de grains ne semble pas affecté par le traitement thermique et reste indépendant de la microstructure du matériau. Ceci confirme la nécessité de définir un protocole de polissage, détaillé dans le Chapitre I, afin de réaliser les différents essais de tribocorrosion sur des surfaces présentant des tailles de grains similaires, protocole déjà mis en places aux Chapitre I et Chapitre II.

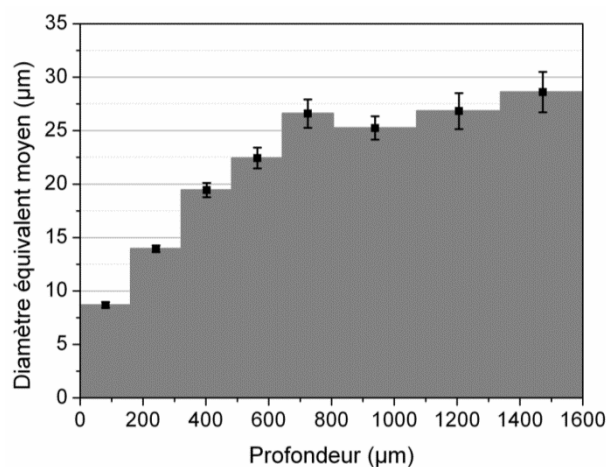


Figure III-4. Evolution du diamètre équivalent moyen des grains dans l'acier inoxydable ferritique en fonction de la profondeur analysée dans la tôle et écartype sur la moyenne.

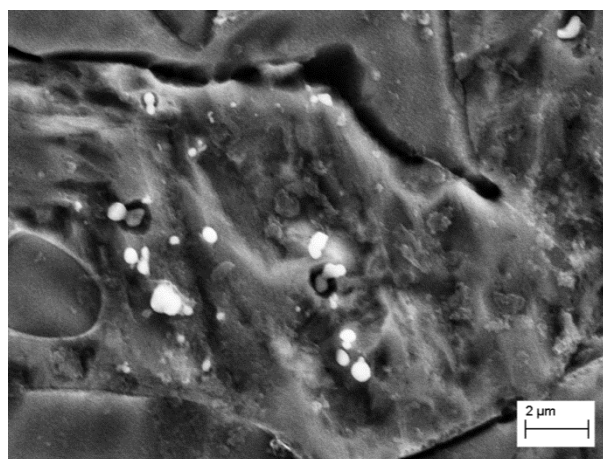


Figure III-5. Observation au MEB des carbures résiduels dans l'acier inoxydable biphasé (rapport massique Cr/Fe supérieur à 60% par EDX pour les particules blanches éparées sur la trace d'usure).

Il est à noter aussi que des observations de surfaces au MEB réalisées après un essai sous condition potentiostatique à -0,865 V/MSE montrent la présence de carbures résiduels dans l'acier inoxydable biphasé (Figure III-5), suggérant que le traitement thermique n'a pas permis une dissolution totale des carbures.

III.2.2.2 Composition chimique locale

Si le traitement thermique favorise la formation de la phase martensitique, il induit également une modification de la répartition de certains éléments d'alliage dans le matériau pouvant conduire à une modification de la réactivité électrochimique et de la formation du film passif [129,130].

Il convient ainsi de caractériser le rapport Cr/Fe pour chacune des phases de l'acier inoxydable ferrito-martensitique (Tableau III-1). Le chrome étant un élément alphagène, il se retrouve plus particulièrement dans la phase ferritique ; cependant cet appauvrissement en chrome de la phase martensitique ne conduit qu'à une différence de l'ordre de 1% pour le rapport Cr/Fe massique.

Tableau III-1. Rapports Cr/Fe massiques pour les phases du FM. Composition chimique obtenue en dispersion en longueur d'onde (WDS - *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) sur un microscope 7000F de la société JEOL. Calibration de la quantification avec un standard en cobalt.

	Ferrite	Martensite
Nombre de pointés	15	14
Moyenne	21,2%	20,2%
Ecart type	0,4%	0,5%

III.2.3 Propriétés mécaniques des deux microstructures

Le Tableau III-2 reporte les propriétés mécaniques (dureté, limite d'élasticité $R_{p0,2}$, résistance à la traction R_m , allongement à la rupture A) des deux aciers inoxydables ferritique et ferrito-martensitique suivant les protocoles d'essai décrits dans le Chapitre I (voir partie I.2.1.1).

Tableau III-2. Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

	Dureté (HV)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
F	153 ± 3	291 ± 2	580 ± 1	29 ± 1
FM	221 ± 6	360 ± 3	774 ± 9	21 ± 2

En présence de martensite dans l'acier inoxydable, la dureté Vickers augmente de 45% environ. Cette augmentation s'explique non seulement par la présence de martensite, phase dure, mais aussi par un durcissement de la ferrite dans le biphasé (Figure III-6).

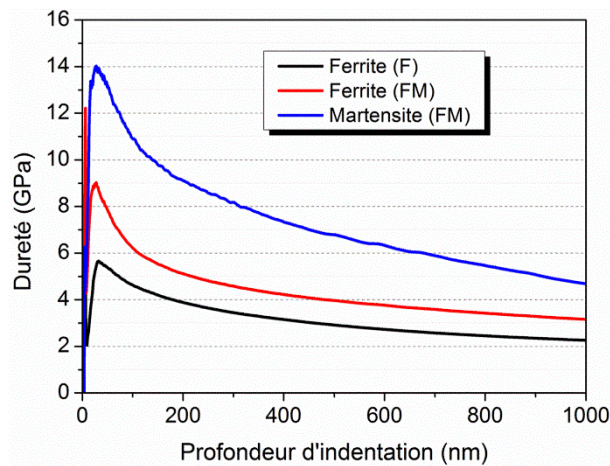


Figure III-6. Évolution de la dureté en fonction de la profondeur indentée par nano-indentation dans la phase ferritique de l'acier monphasé (F) et dans les phases ferritique et martensitique du biphasé (FM).

La microstructure biphasée présente une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et une résistance à la traction R_m augmentées de l'ordre de 30% mais un allongement à la rupture A réduit de 30%, avec une plus grande dispersion que dans l'acier inoxydable ferritique (Figure III-7). Ces évolutions de R_m et de A sont classiquement observées sur aciers *Dual Phase* pour une augmentation du taux de martensite de 9 à 38% [127,131]. L'augmentation de $R_{p0,2}$ est également attestée par de nombreux travaux sur aciers *Dual Phase* pour des taux de martensite compris entre 6 et 45% [127,131–133].

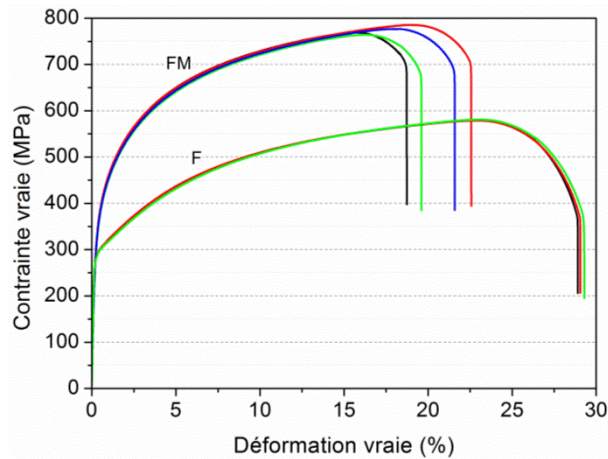


Figure III-7. Essais de traction sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

III.2.4 Caractérisation électrochimique des deux microstructures

Ce paragraphe porte sur la caractérisation électrochimique des deux microstructures en milieu acide pour les essais de tribocorrosion en potentiel imposé. Selon la méthodologie mise en œuvre dans le Chapitre I sur l'acier inoxydable ferritique, il convient (i) de décrire l'aptitude des matériaux à la repassivation dans le milieu considéré, (ii) d'identifier la gamme de potentiel de travail où il existe un minimum d'interaction entre la surface et les espèces en solution, (iii) de caractériser le comportement de la surface en fonction du potentiel.

III.2.4.1 Aptitude à la repassivation en milieu acide

Comme pour la microstructure ferritique, la courbe de polarisation de l'acier inoxydable ferrito-martensitique est obtenue dans une solution aérée d'acide sulfurique à 0,02 M à température ambiante (Figure III-8).

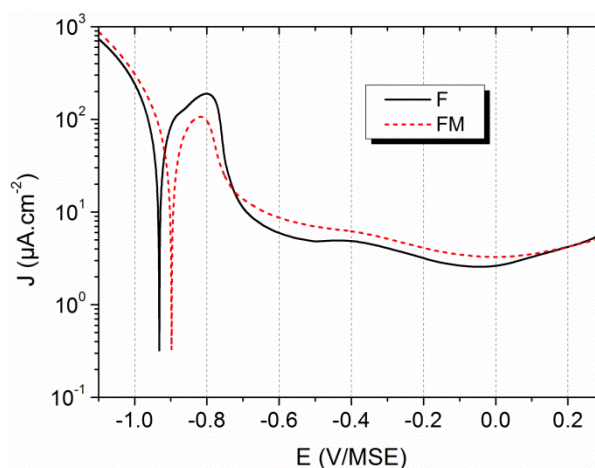


Figure III-8. Courbes de polarisation tendances des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) dans une solution aérée d'acide sulfurique à 0,02 M à température ambiante.

Pour ces deux microstructures, le potentiel de corrosion se situe à environ -0,90 V/MSE pour un courant de corrosion de l'ordre de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Dans le domaine cathodique, le transfert de charge (réduction du proton) contrôle les réactions de réduction. Dans le domaine anodique, un pic d'activité est enregistré à approximativement -0,80 V/MSE et son intensité dépend de la microstructure. Avec une densité de courant maximale deux fois inférieure, la microstructure ferrito-martensitique présente une moins bonne aptitude à la repassivation que l'acier inoxydable ferritique. En effet, les réactions de dissolution nécessaires à la formation du film passif se déroulent avec une intensité moindre sur le FM. La répartition du Cr est hétérogène dans la microstructure biphasée, la martensite ayant une teneur en Cr inférieure à celle de la ferrite (voir partie III.2.2.2). Il se produit donc un couplage galvanique entre les phases, augmentant le courant d'entretien du film passif. Cependant les potentiels du plateau passif restent similaires entre les deux microstructures avec un potentiel de transition actif/passif autour de -0,70 V/MSE. Enfin, le domaine transpassif débute à partir de 0,00 V/MSE pour les deux microstructures.

D'un point de vue purement électrochimique, il ne peut être défini de différences majeures de comportement issues de la microstructure. Ainsi, les valeurs de potentiels imposés en tribocorrosion peuvent être prises comme identiques pour les deux aciers inoxydables.

III.2.4.2 Minimum de capacité de double couche

Il a déjà été montré qu'il existe une relation entre le minimum de capacité de double couche et le minimum d'usure totale (i.e. associé à l'usure purement mécanique V_m) sur l'acier inoxydable ferritique (voir partie I.4.1.2). Cette détermination, basée sur la mesure de

l'évolution de capacité de double couche en fonction du potentiel, est appliquée au cas de l'acier inoxydable ferrito-martensitique (Figure III-9).

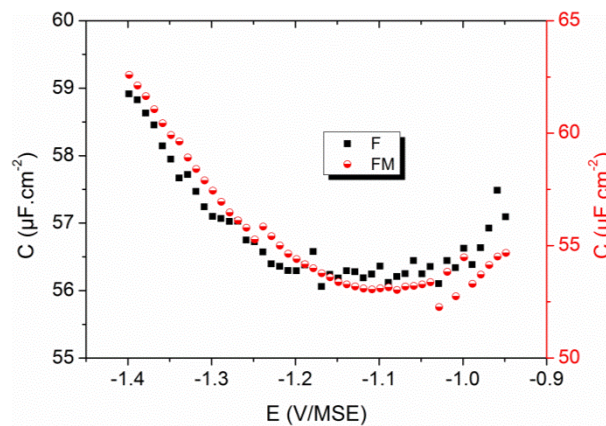


Figure III-9. Evolution de la capacité de double couche (C) en fonction du potentiel cathodique appliqué des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Les résultats montrent une évolution similaire de la capacité de double couche entre les deux microstructures avec un minimum atteint pour des valeurs de potentiel comprises entre -1,200 et -1,000 V/MSE. Même s'il existe une répartition différente du chrome dans l'acier biphasé qui peut agir localement sur la répartition des charges en surface, il s'avère que cette différence de teneur de Cr dans les deux phases n'est pas suffisante pour induire un effet dans le milieu étudié. Ainsi, la détermination de l'usure purement mécanique de l'acier inoxydable ferrito-martensitique est réalisée suivant les mêmes potentiels que ceux utilisés pour la microstructure ferritique, à savoir -1,200, -1,050 et -0,950 V/MSE.

III.2.4.3 Caractérisation du comportement de la surface dans le domaine anodique

La différence de résistance interfaciale spécifique entre les films passifs formés sur les deux microstructures est étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour des valeurs de potentiels de -0,710, -0,415 et -0,050 V/MSE. En complément, des mesures sont également réalisées dans le domaine de dissolution anodique afin de qualifier les différences de comportement des deux microstructures à la dissolution généralisée (Figure III-10).

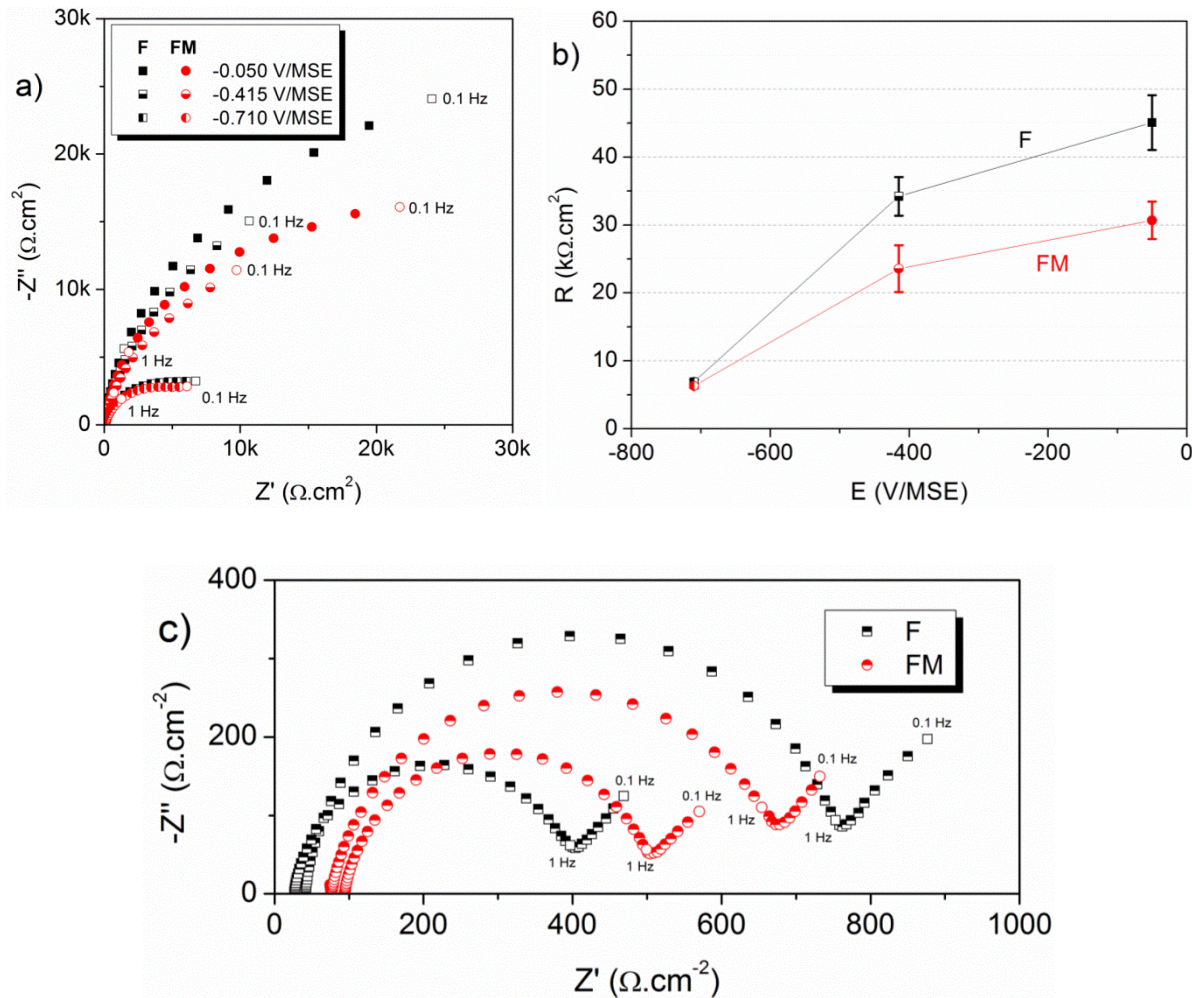


Figure III-10. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) tracées dans des diagrammes de Nyquist pour a) les potentiels du plateau passif avec b) les résistances interfaciales spécifiques associées et c) pour le potentiel du domaine de dissolution anodique.

Pour des valeurs de potentiels appliqués dans le domaine passif, quel que soit le matériau, la boucle capacitive augmente avec le potentiel (Figure III-10a), traduisant l'augmentation de la résistance interfaciale spécifique R (Figure III-10b). A -0,710 V/MSE, R est identique pour les deux microstructures. Elle présente une valeur très faible à ce potentiel. Ceci indique que les caractéristiques protectrices du film passif ne sont pas encore totalement atteintes. Pour des valeurs de potentiel plus élevées, R augmente, ce qui est tout à fait cohérent avec un épaissement de la partie oxyde du film passif [67]. Toutefois, la microstructure biphasée présente des valeurs de R plus faibles. Cela peut être mis en regard avec un courant d'entretien du film passif plus élevé, pouvant s'expliquer par la différence de composition chimique entre la ferrite et la martensite.

Dans le domaine de dissolution anodique (potentiel appliqué de -0,865 V/MSE), R est de l'ordre de 0,6 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les deux microstructures (Figure III-10c), caractérisant l'absence

de film passif sur la surface. A ce potentiel, une dissolution généralisée a donc lieu. De plus, des phénomènes de diffusion limités par le transport de matière se produisent en l'absence d'agitation de la solution (évolution à 45° des points pour les fréquences comprises entre 1 et 0,1 Hz sur le diagramme de Nyquist).

III.3 Influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion sous potentiel imposé

En se basant sur la démarche proposée au Chapitre I, le volume d'usure total, ainsi que ses différentes composantes, sont déterminés en fonction du potentiel appliqué pour la microstructure biphasée (Figure III-34). L'ensemble des données numériques sont quant à elles rassemblées dans l'Annexe D.

Pour la microstructure ferrito-martensitique, un minimum d'usure est obtenu à -1,050 V/MSE (Figure III-11). Dans le domaine cathodique, l'usure reste inférieure à celle déterminée dans le domaine anodique confirmant l'effet aggravant du film passif dans l'usure vu au Chapitre I. Toutefois, l'usure en présence d'un film passif semble moindre dans le domaine anodique pour la microstructure ferrito-martensitique.

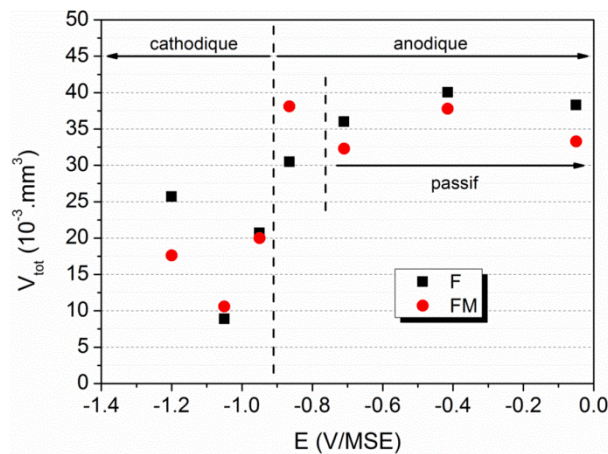


Figure III-11. Courbe tendance de l'évolution des volumes d'usure totale (V_{tot}) en fonction du potentiel appliqué pour les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Sur la base de l'équation générale de l'usure (Eq. III-2), chacune de ses composantes est recalculée pour les deux microstructures afin d'identifier les paramètres les plus influents en fonction du domaine électrochimique (cathodique ou anodique) d'analyse.

$$V_{tot} = V_m + V_{diss} + V_{E.A.U.} + V_{U.A.E.}$$

Eq. III-2

Avec V_m l'usure mécanique en absence de réaction électrochimique à la surface du matériau, V_{diss} la composante de dissolution électrochimique du matériau, $V_{E.A.U.}$ le volume associé à l'électrochimie accélérée par l'usure (augmentation du courant lors du passage du pion) et $V_{U.A.E.}$ l'usure accélérée par l'électrochimie (modification des propriétés mécaniques de la surface par l'électrochimie).

III.3.1 Modification de l'usure dans le domaine cathodique

Dans le domaine cathodique, les différentes composantes de l'usure sont réparties entre l'usure mécanique V_m et l'usure accélérée par l'électrochimie $V_{U.A.E.}$. Leur détermination fait suite aux calculs mis en place dans le Chapitre I (Figure III-12).

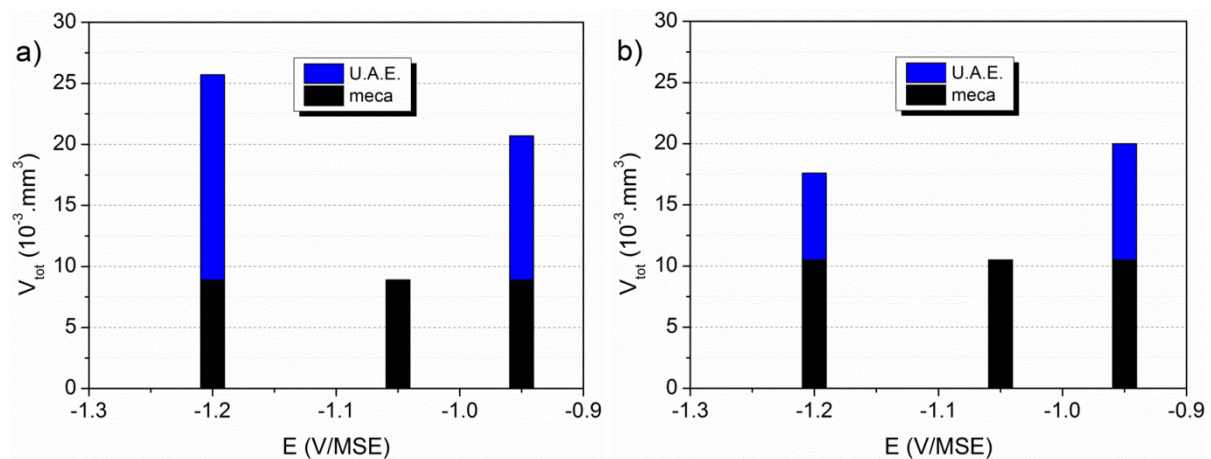


Figure III-12. Composantes de l'usure totale pour les aciers inoxydables a) ferritique et b) ferrito-martensitique dans le domaine cathodique en milieu acide.

III.3.1.1 Définition de la référence mécanique

Pour les deux microstructures, un minimum d'usure de l'ordre de $9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ est obtenu pour le potentiel appliqué de -1,050 V/MSE. Ceci coïncide également avec les minima de coefficient de frottement. Au cours de l'essai, le courant se stabilise vers -1 mA après 2 h de frottement, indépendamment de la microstructure (Figure III-13). Ainsi, les interactions physico-chimiques limitées entre la surface des échantillons et les espèces en solution induisent une double couche plus épaisse et donc une meilleure lubrification du contact. Ainsi, comme pour l'acier inoxydable ferritique, le volume d'usure déterminé à -1,050 V/MSE constitue le minimum d'usure pour l'acier inoxydable biphasé.

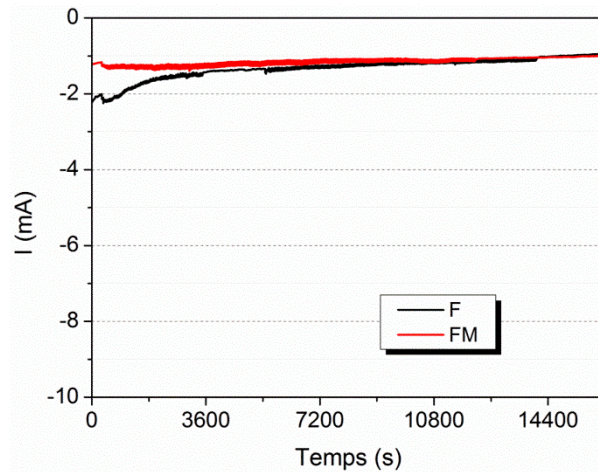


Figure III-13. Evolution du courant lors des essais de tribocorrosion -1,050 V/MSE sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Les observations MEB des traces d'usure montrent que si les volumes d'usure sont proches, les morphologies de surface diffèrent totalement entre les deux microstructures (Figure III-14). L'acier inoxydable ferritique présente un grand nombre de cupules avec des zones de distribution des carbures tandis que la surface de l'acier inoxydable ferrito-martensitique semble plus plane avec des rayures de type abrasif et des arrachements de matière contenus.

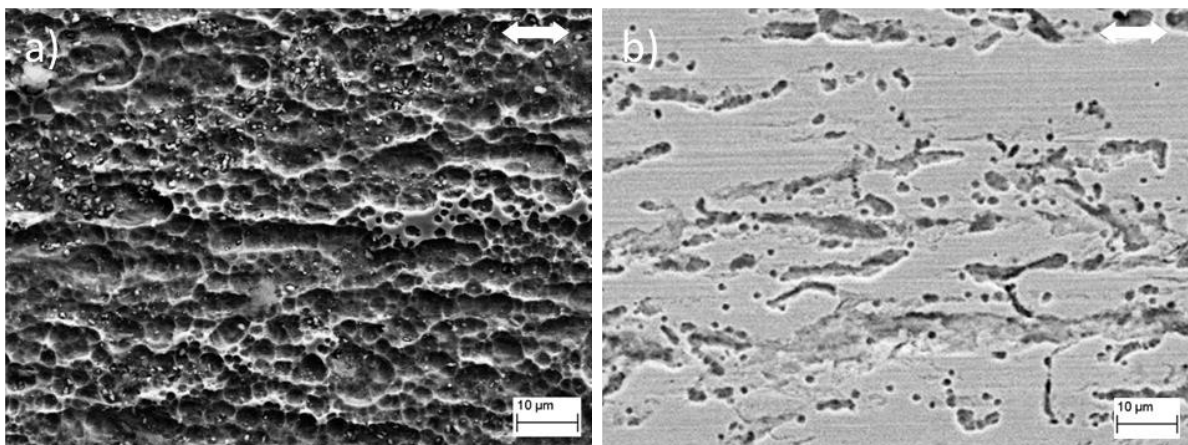


Figure III-14. Observations MEB du milieu de la trace d'usure après des essais effectués à -1,050 V/MSE pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM). Les flèches indiquent la direction du frottement.

III.3.1.2 Hydrogénation de la surface à -1,200 V/MSE

A partir de -1,200 V/MSE, l'augmentation de la capacité de la double couche suggère une adsorption préférentielle d'ions chargés positivement (type H^+) en surface du matériau. Sous frottement, le courant reste plus cathodique sur l'acier inoxydable biphasé (Figure III-15). Les

fluctuations sur la valeur moyenne du courant sont issues de l'arrachement de matière mais également de la génération de bulles d'hydrogène à la surface de la trace d'usure.

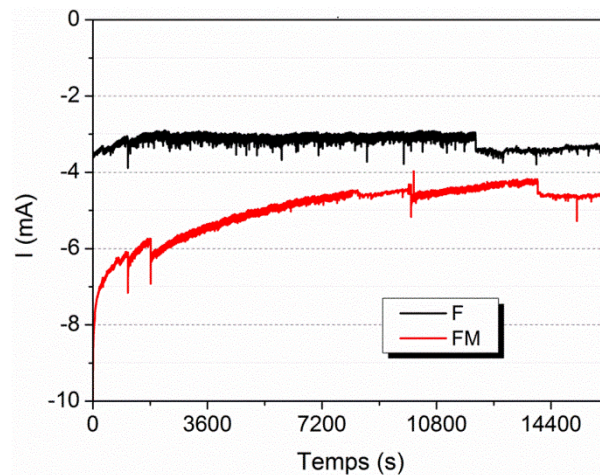


Figure III-15. Evolution du courant lors des essais de tribocorrosion -1,200 V/MSE sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Comme dans le Chapitre I, quel que soit le matériau considéré, des observations optiques de la trace d'usure ont montré la présence d'un dégagement gazeux associé à la formation de dihydrogène, dont l'intensité n'a pu être quantifiée. Selon les travaux de Donovan [134], l'augmentation de rugosité de la surface accélère la cinétique de désorption de l'hydrogène sous forme gazeuse. Le contact entre le pion et la surface du matériau devient alors partiellement sec, augmentant ainsi le coefficient de frottement (Annexe D). De plus, la surface périphérique à la trace d'usure est arrachée mécaniquement suite à l'élargissement progressif de la trace d'usure en cours d'essai. Or cette dernière a subi un temps de chargement cathodique d'autant plus long que l'élargissement de la trace d'usure est progressif. Ainsi, hors de la zone plastique induite par le frottement, l'hydrogène a pu s'accumuler dans le matériau, d'autant plus que la surface est polie [135], par l'intermédiaire des joints de grain, joints de phases, interfaces matrice/carbure et donc réduire les propriétés mécaniques de la surface du matériau [136,137]. Il en résulte donc une augmentation du volume d'usure totale comparé à l'usure purement mécanique.

Les morphologies d'usure, observées par MEB, diffèrent entre les aciers inoxydables ferritique et biphasé (Figure III-16) en lien avec des volumes d'usures totaux différents (respectivement de $25,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ et de $17,6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ pour les aciers F et FM).

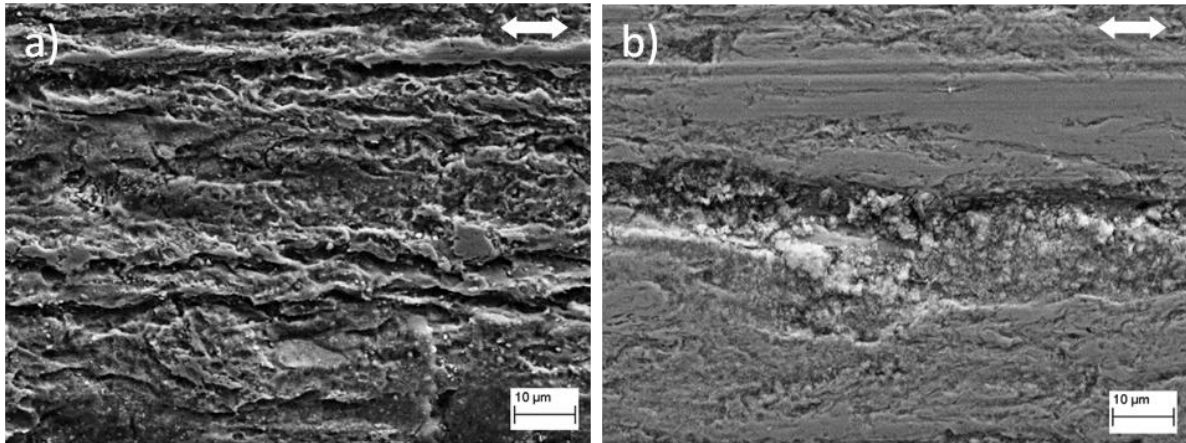


Figure III-16. Observations MEB du milieu de la trace d'usure après des essais effectués à -1,200 V/MSE pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM). Les flèches indiquent la direction du frottement.

Dans le cas de la microstructure ferritique, l'hydrogène se fixe préférentiellement au niveau des interphases matrice/carbure mais également dans des défauts de la matrice ferritique (joints de grain, dislocations émergentes...). A chaque mouvement du pion, celui-ci avance dans une structure adoucie suite à une localisation de la plasticité induite par l'hydrogène (mécanisme HELP pour *Hydrogen-Induced Localised Plasticity* [138,139]), entraînant alors une augmentation du volume d'usure. Cet accroissement de l'usure est toutefois moins marqué dans le cas de la microstructure ferrito-martensitique. Les conditions d'hydrogénation de la surface sont alors plus hétérogènes, localisées sur la phase martensitique, rendant la surface plus à même de résister à l'usure comme le suggère les clichés MEB.

III.3.1.1 Activation de la dissolution à -0,950 V/MSE

Lorsque le potentiel appliqué est proche de celui du potentiel de corrosion (-0,950 V/MSE), la capacité de double couche n'est plus minimale. Son augmentation implique l'adsorption d'ions chargés négativement en solution. Cependant, le courant sous frottement reste stable pour les deux microstructures (Figure III-17) à l'instar des essais à -1,050 V/MSE (Figure III-13). La chimie locale de la solution dans le contact est modifiée par rapport à la référence mécanique, entraînant une perte des propriétés lubrifiantes du milieu qui se traduit par une augmentation des coefficients de frottement pour les deux microstructures (Annexe D).

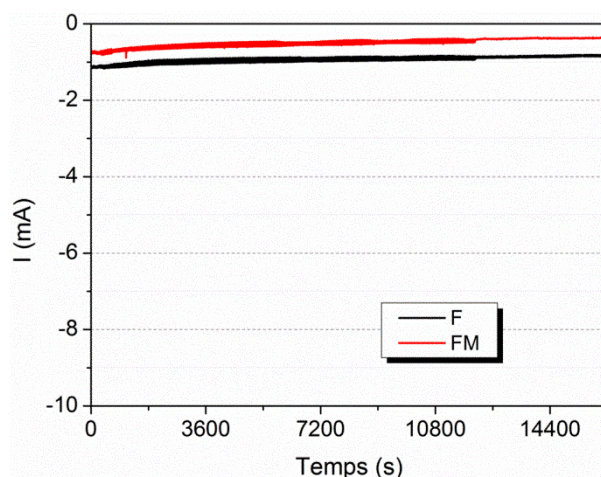


Figure III-17. Evolution du courant lors des essais de tribocorrosion $-0,950 \text{ V/MSE}$ sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

La composante de dissolution mécaniquement activée, masquée dans un courant global cathodique, modifie les propriétés mécaniques de la surface, ce qui se traduit par une augmentation de l'usure par rapport à la référence mécanique sous le terme d'usure accélérée par l'électrochimie.

A composition chimique identique, les deux microstructures subissent alors des processus de dissolution identiques, se traduisant par des morphologies de trace d'usure relativement proches avec des zones d'arrachement de matière, de quelques dizaines de microns, semblables à la taille des grains (Figure III-18).

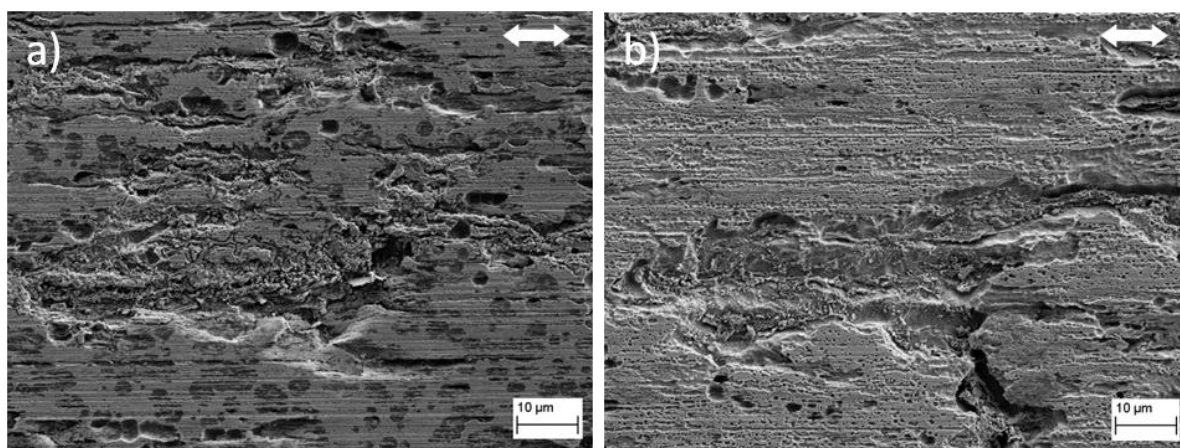


Figure III-18. Observations MEB du milieu de la trace d'usure après des essais effectués à $-0,950 \text{ V/MSE}$ pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM). Les flèches indiquent la direction du frottement.

Ces hétérogénéités de surfaces sont générées par des phénomènes de dissolution plus ou moins marqués, en lien avec l'orientation cristallographique et l'écrouissage des grains dans la trace d'usure [129,140,141].

III.3.2 Composantes de l'usure dans le domaine passif

Le maximum d'usure observé dans le domaine passif, situé à -0,415 V/MSE pour les deux microstructures, est légèrement plus marqué pour l'acier inoxydable ferritique (Figure III-19).

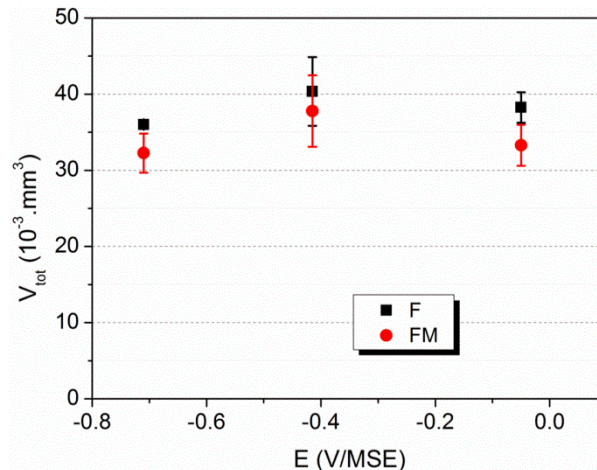


Figure III-19. Volumes d'usure totale (V_{tot}) sous potentiels passifs appliqués. Dispersions des résultats.

Lors du frottement, le courant augmente avec l'activation des réactions de dissolution par l'arrachement mécanique tandis qu'il décroît pendant la période de latence avec la reformation du film passif. La différence de réactivité sous frottement reste faible entre les deux microstructures (Figure III-20).

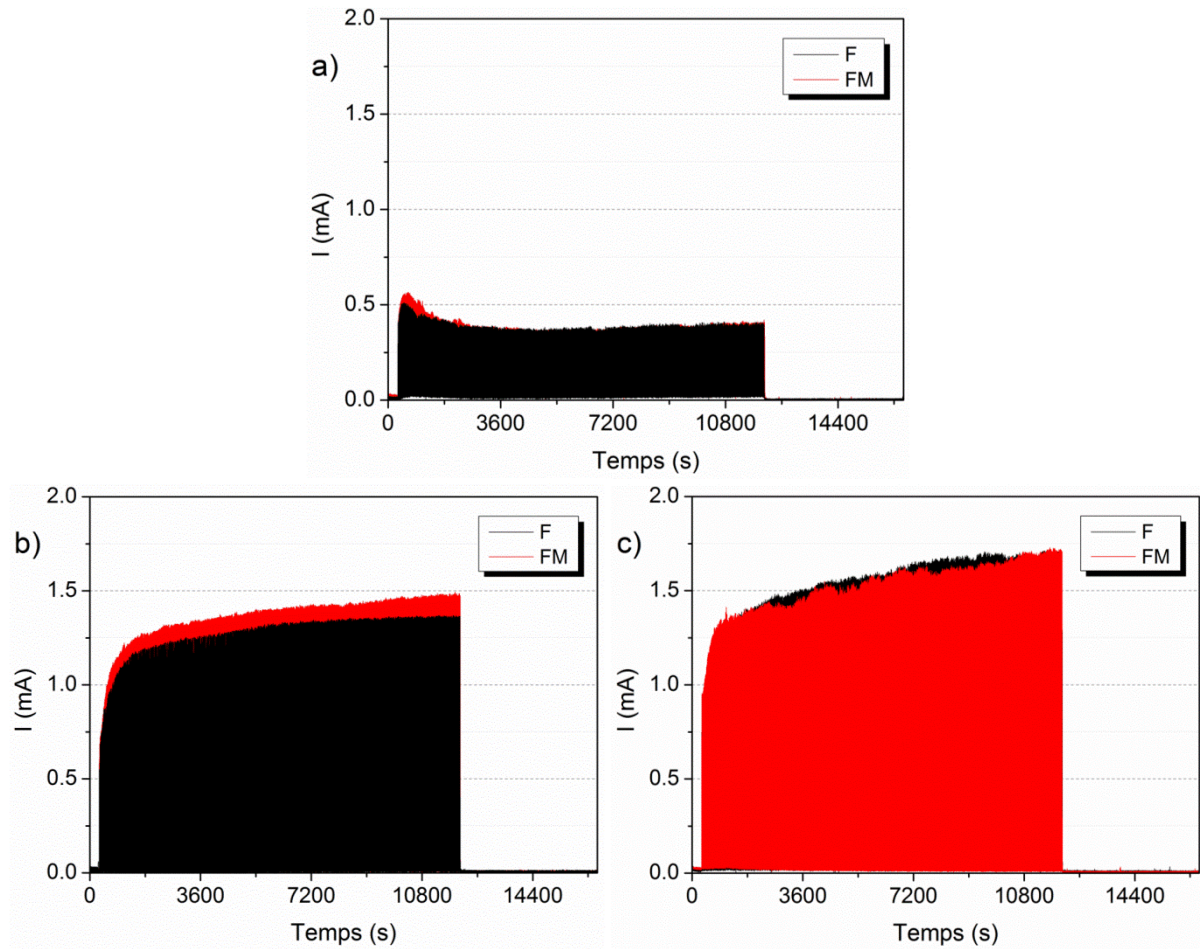


Figure III-20. Evolution du courant lors des essais de tribocorrosion à a) -0,710, b) -0,415 et c) -0,050 V/MSE sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Dans la gamme de potentiel étudié, la dissolution du matériau reste négligeable et l'équation d'usure générale pour les deux microstructures s'écrit (Eq. III-3) :

$$V_{tot} = V_m + V_{E.A.U.} + V_{U.A.E.} \quad \text{Eq. III-3}$$

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le Tableau III-3. Il est ainsi possible de calculer les contributions à l'usure totale pour les deux microstructures. Quel que soit la microstructure, la quantité de matériau dissous lors du frottement ($V_{E.A.U.}$) augmente avec le potentiel. A l'inverse, le volume d'usure accéléré par l'électrochimie ($V_{U.A.E.}$) diminue. La part de la synergie dans l'usure reste également majoritaire.

Tableau III-3. Détail des volumes d'usure des essais de tribocorrosion réalisés dans le domaine passif sur les deux microstructures.

	Acier inoxydable ferritique			Acier inoxydable ferrito-martensitique		
Potentiel (V/MSE)	V_m (10^{-3} mm^3)	$V_{U.A.E.}$ (10^{-3} mm^3)	$V_{E.A.U.}$ (10^{-3} mm^3)	V_m (10^{-3} mm^3)	$V_{U.A.E.}$ (10^{-3} mm^3)	$V_{E.A.U.}$ (10^{-3} mm^3)
-0,710	$8,9 \pm 0,4$	$24,8 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,5$	$19,5 \pm 3,2$	$2,3 \pm 0,1$
-0,415		$23,7 \pm 5,2$	$7,8 \pm 0,3$		$19,2 \pm 5,4$	$8,1 \pm 0,2$
-0,050		$20,6 \pm 3,0$	$8,8 \pm 0,6$		$14,5 \pm 3,7$	$8,3 \pm 0,5$

III.3.2.1 L'usure accélérée par l'électrochimie

Dans le domaine passif de comportement des deux microstructures, la composante U.A.E. diminue pour des potentiels appliqués croissants (Figure III-21) en lien avec l'épaississement de la partie oxyde du film passif (voir partie III.2.4.3). Les valeurs étant toujours inférieures dans le cas du FM, ceci tend à montrer que les modifications apportées aux propriétés mécaniques de la surface par le film passif sont moins délétères quand la microstructure comporte une phase dure.

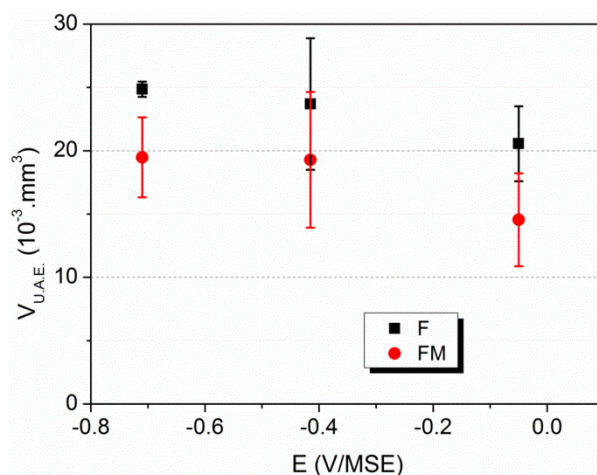


Figure III-21. Evolution du volume d'usure accéléré par l'électrochimie ($V_{U.A.E.}$) en fonction du potentiel appliqué dans le domaine passif de comportement des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Comme cela a été exposé dans Chapitre II, au cours du temps de latence, la décroissance du courant en fonction du temps peut être modélisée par la somme de deux exponentielles

dont les constantes de temps sont caractéristiques de la phase de germination/croissance 2D du film et de la croissance 3D de ce dernier. Leurs valeurs sont données dans la Figure III-22 en fonction du potentiel passif appliqué pour les deux microstructures. Les résultats montrent que le recouvrement par un film en deux dimensions de la surface mise à nu (constante de temps τ_1) de même que sa croissance en trois dimensions (constante de temps τ_2) est d'autant plus rapide que le potentiel appliqué est élevé. Il est à noter qu'au potentiel de -0,710 V/MSE la reconstruction du film n'est pas optimale. A partir de -0,415 V/MSE, la valeur de potentiel appliquée joue principalement sur la phase de germination/croissance, en la diminuant, plutôt que la sur phase développement en trois dimensions du film. La comparaison des résultats entre les deux microstructures indiquent qu'au cours des différentes étapes de la reformation du film seule la chimie globale du matériau compte.

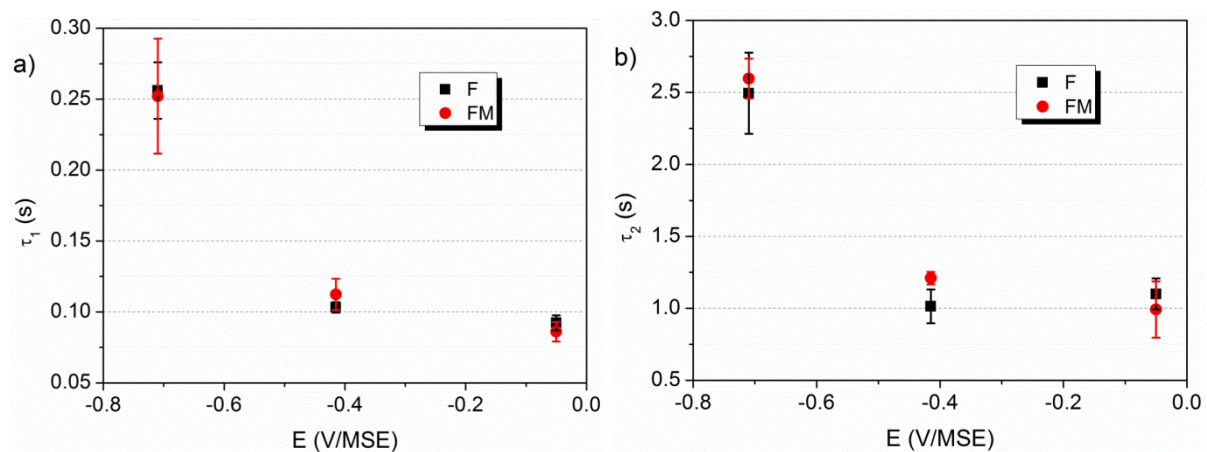


Figure III-22. Evolution des constantes de temps τ_1 et τ_2 pour les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) en fonction du potentiel passif appliqué.

En milieu acide, le film passif est principalement composé d'oxyde de chrome, recouvert d'hydroxyde de chrome. L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le potentiel anodique [67]. Les carbures présents dans les deux microstructures ne montrent aucun signe de dégradation sous frottement, ni de décohésion avec la matrice (Figure III-23). Si dans le cas du biphasé, la surface semble légèrement plus déformée, aucun signe de dégradation préférentielle d'une phase par rapport à l'autre n'est observé.

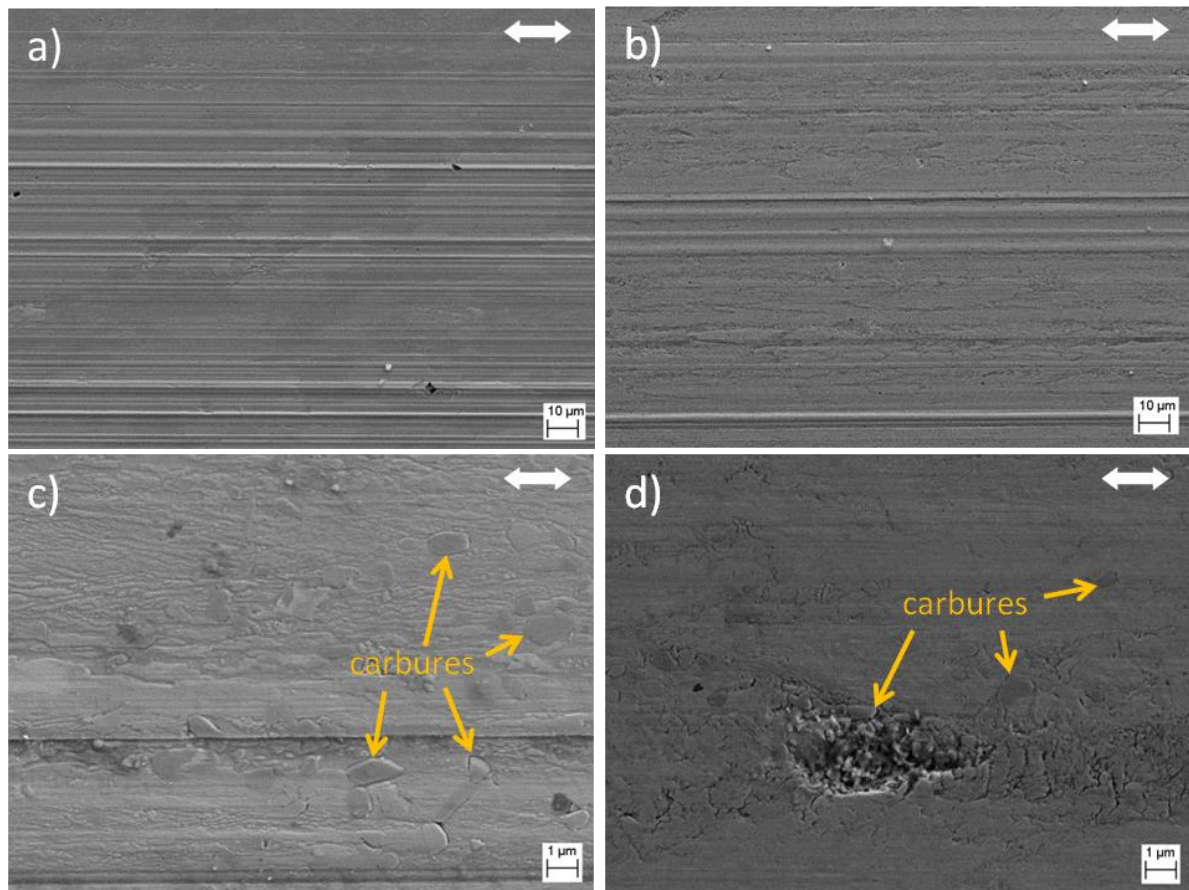


Figure III-23. Observations MEB du milieu de la trace d'usure sur le F. Morphologie de la surface après des essais effectués à a) -0,710 et b) -0,050 V/MSE. Détail des surfaces pour des essais réalisés à c) -0,710 et d) -0,050 V/MSE. Les flèches indiquent la direction du frottement.

III.3.2.2 L'électrochimie accélérée par l'usure

Lors de son passage, le pion arrache le film passif formé pendant le temps de latence, ainsi qu'une partie de la matière sous-jacente. Cette action mécanique sur la surface génère des transitoires de courant dont la quantité de charges, issue de l'effet direct de la mécanique, est convertie en un volume d'électrochimie accélérée par l'usure, V_{EAU} , selon la méthodologie détaillée dans le Chapitre I (voir partie I.4.2.3).

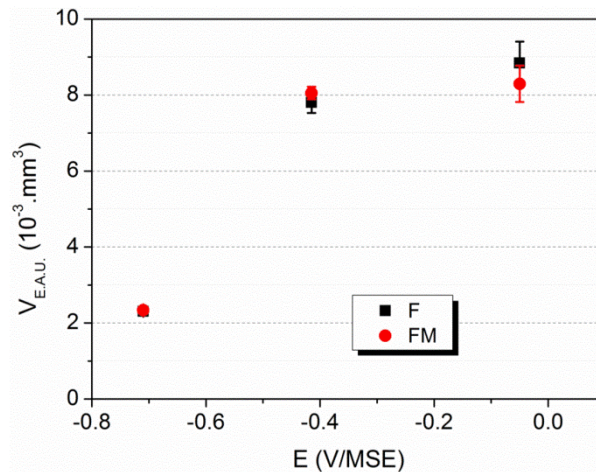


Figure III-24. Détail des volumes d'électrochimie accélérée par l'usure (V_{EAU}) sous potentiels passifs appliqués.

Les résultats montrent, non seulement, que plus le potentiel passif appliqué est élevé et plus V_{EAU} augmente, mais aussi que ce dernier ne dépend pas de la microstructure (Figure III-24). En effet, la surface dépassivée par le passage du pion représentant un grand nombre de grains pour les deux microstructures, l'E.A.U. correspond à la dissolution globale du matériau dépassivé, chaque grain y contribuant selon sa composition chimique. Or, la composition chimique globale étant identique, le matériau monophasé présente un V_{EAU} identique à celui du matériau biphasé, malgré la différence de teneur en chrome entre la martensite et la ferrite au sein de sa microstructure.

III.3.3 Modification métallurgique sous la trace d'usure

Les deux microstructures présentant des cinétiques de repassivation, de même que des V_{EAU} similaires, l'étude du point de vue électrochimique de l'usure ne permet donc pas d'expliquer la différence d'usure totale observée entre les deux microstructures. Cette dernière étant liée à V_{UAE} , il est alors nécessaire de s'interroger sur les effets du film passif sur les caractéristiques microstructurales de la subsurface.

Le frottement du pion en corindon peut entraîner des transformations métallurgiques et des déformations sous la trace d'usure. Elles sont observées par MEB sur des coupes d'échantillons issus des essais de tribocorrosion obtenues soit par tronçonnage et polissage, soit par FIB (*Focused Ion Beam*). À partir d'analyses EBSD sur des coupes électropolies, il est possible d'obtenir (i) la carte d'orientation en représentation d'Euler qui rend compte de l'effet du frottement sur la modification de texture cristalline (et donc de la recristallisation de la ferrite) et (ii) la carte de désorientation locale qui matérialise le champ de déformation généré par le frottement du pion sous la surface. Ces analyses EBSD sont ensuite

confrontées à des observations sur coupes FIB, l'imagerie des ions secondaires permettant de mettre évidence la présence d'oxyde dans la subsurface. Les méthodologies et l'ensemble des résultats obtenus sont reportés dans l'Annexe E.

III.3.3.1 Recristallisation et effet du biphasage sur la plasticité subsurfacique

Même au minimum d'interaction entre la solution et le matériau (i.e. $-1,050$ V/MSE), les cartes de désorientation locale montrent la présence d'une zone de déformation sous la trace d'usure (Figure III-25). Dans le cas de l'acier biphasé, le champ de déformation de la ferrite s'étend plus en profondeur sous la phase martensitique (Figure III-25f). Ainsi, l'effort mécanique reçu par la martensite en contact avec le pion est transmis à la ferrite sous-jacente qui s'écrouit plus en profondeur.

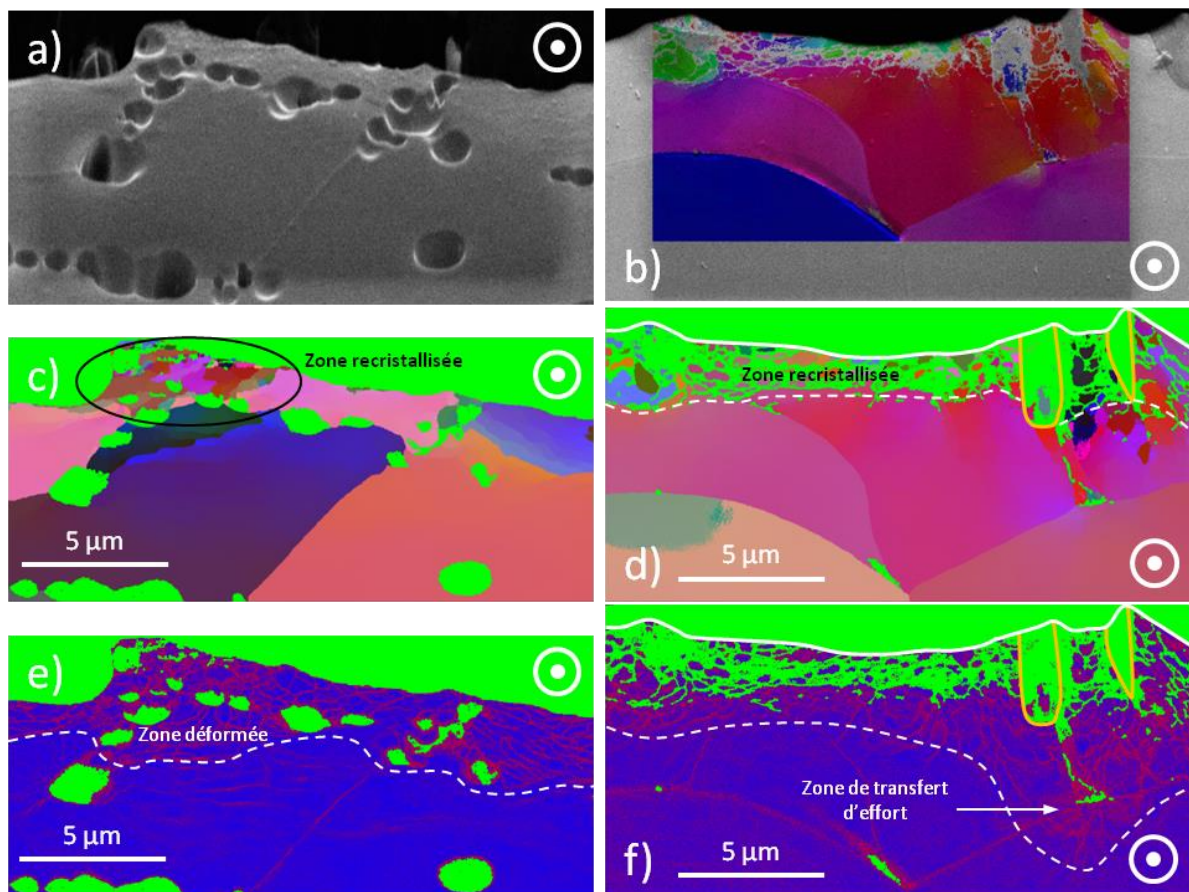


Figure III-25. Analyses EBSD pour les expériences réalisées à $-1,050$ V/MSE : images post acquisitions pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM), cartes d'orientations en représentation d'Euler pour c) le F et d) le FM, cartes de désorientation locale pour e) le F et f) le FM.

De plus, la ferrite subit une recristallisation sous la surface frottée (Figure III-25c et d) avec la formation de petits de grains de l'ordre de 200 nm (Figure III-26a). Pour la microstructure ferritique, cette recristallisation ne s'observe qu'au niveau des sommets des sillons de la trace d'usure (Figure III-25c). Dans le cas de l'acier biphasé, cette recristallisation s'observe au niveau des creux des sillons d'usure, les sommets étant alors occupés par de la martensite (Figure III-25d).

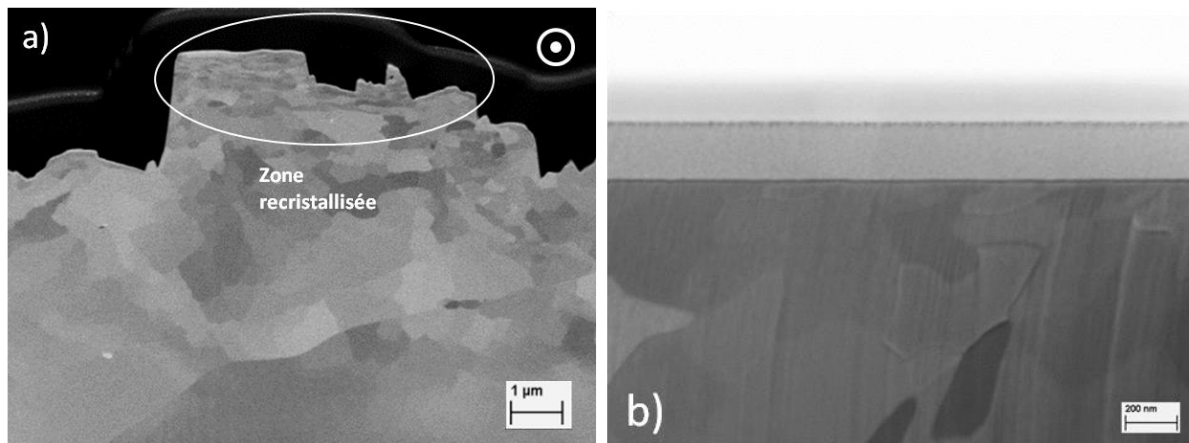


Figure III-26. Observations des coupes FIB après l'essai effectué à -1,050 V/MSE pour le ferritique a) à l'intérieur de la trace d'usure avec le détecteur BSE et b) l'extérieur de la trace d'usure avec le détecteur SE (présence d'une couche protectrice préliminaire de W visible, détail en Annexe E).

Cette recristallisation est due uniquement au frottement du pion sur la surface puisqu'elle est absente à l'extérieur de la trace d'usure (Figure III-26b), comme l'est également l'écroutissage de la ferrite sous la martensite émergente dans le cas de l'acier biphasé (Figure III-27).

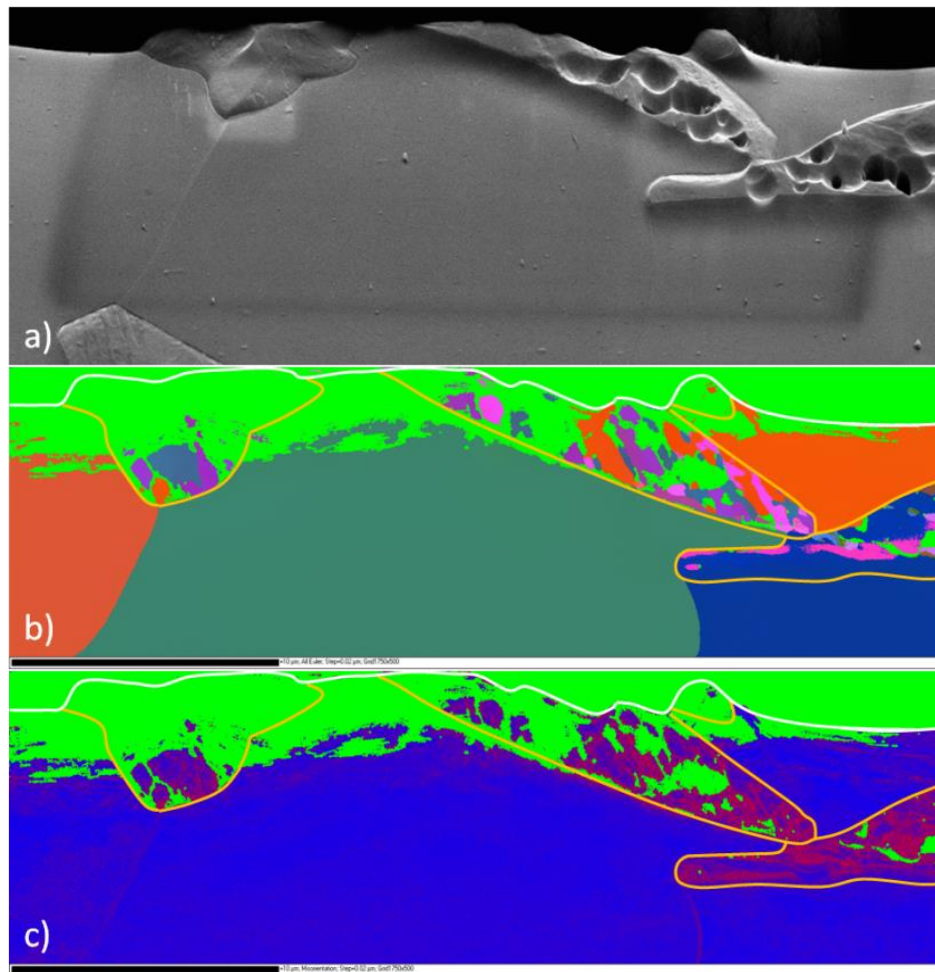


Figure III-27. Exemple d'analyses EBSD pour une expérience réalisée à $-0,865$ V/MSE sur le FM en dehors de la trace d'usure : a) image post acquisition, b) carte d'orientation en représentation d'Euler et c) carte de désorientation locale. La barre d'échelle représente $10\ \mu\text{m}$. Les grains de martensite sont entourés en jaune. La ligne blanche représente la surface. L'échantillon étant électropoli, la martensite est piquée et la ferrite légèrement plus attaquée que la martensite.

Ainsi, même au minimum d'interaction entre la solution et le matériau, l'usure à $-1,050$ V/MSE entraîne de réelles modifications microstructurales, telles que la formation d'une zone d'écrouissage subsurfacique de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$, favorisant la recristallisation de la phase ferritique sur une profondeur d'approximativement $2\ \mu\text{m}$.

III.3.3.2 Rôle des réactions anodiques sur les modifications microstructurales subsurfaciques

En appliquant un potentiel anodique à la surface, les réactions de dissolution (induites par le passage du pion), mais également les phénomènes de repassivation, vont affecter la microstructure et la mécanique de la surface.

Pour chaque trace d'usure (couple microstructure/potentiel appliqué), il est donc nécessaire de caractériser (i) la profondeur recristallisée, (ii) la profondeur écrouie lors du frottement (qui se caractérise par de la désorientation locale sur la carte EBSD éponyme) en fonction du potentiel anodique appliqué (Figure III-28).

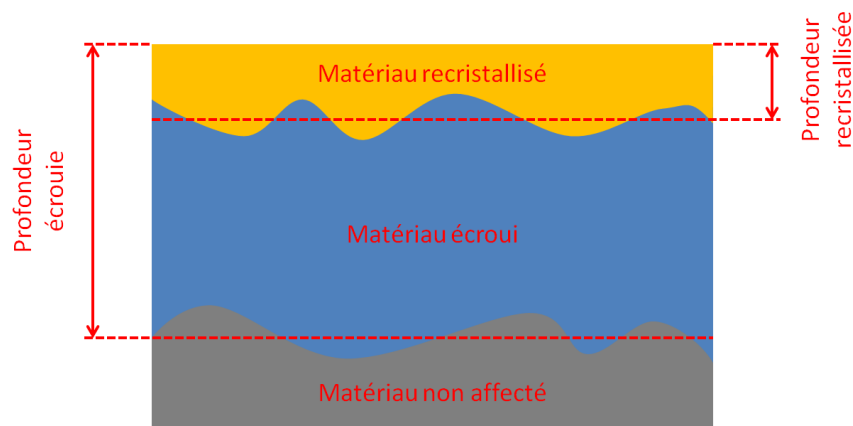


Figure III-28. Représentation schématisée des modifications microstructurales de la subsurface sous la trace d'usure. Vue en coupe, la surface est au dessus.

Les résultats concernant la référence mécanique à $-1,050$ V/MSE, ainsi que les deux potentiels extrêmes étudiés sur le plateau passif, sont reportés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4. Profondeurs recristallisées et écrouies dans la trace d'usure pour les aciers inoxydables ferritique et ferrito-martensitique sous différents potentiels. *Se reporter à l'Annexe E pour la signification physique de ces profondeurs et leurs quantifications.*

E (V/MSE)	Acier inoxydable ferritique		Acier inoxydable ferrito-martensitique	
	Profondeur recristallisée (μm)	Profondeur écrouie (μm)	Profondeur recristallisée (μm)	Profondeur écrouie (μm)
-1,050	2	3,5	2	3,5
-0,710	<1	<1	1	1
-0,050	5	6,5	3	5,0

A $-0,710$ V/MSE, les analyses EBSD combinées au MEB-FIB ne permettent pas de définir précisément une zone de recristallisation et d'écrouissage subsurfacique avec précision pour les deux microstructures (Figure III-29).

Comparé à l'effet induit par de la mécanique pure dans le milieu (potentiel de référence à $-1,050$ V/MSE), le frottement sous $-0,710$ V/MSE limite voire bloque la formation d'une couche de petits grains en surface. Le potentiel appliqué se situant au niveau du pied du domaine de dissolution anodique, les cinétiques de repassivation restent limitées (avec une constante de temps de l'ordre de $0,25$ s pour la germination / croissance 2D du film), laissant suffisamment de temps à la surface modifiée mécaniquement pour se dissoudre.

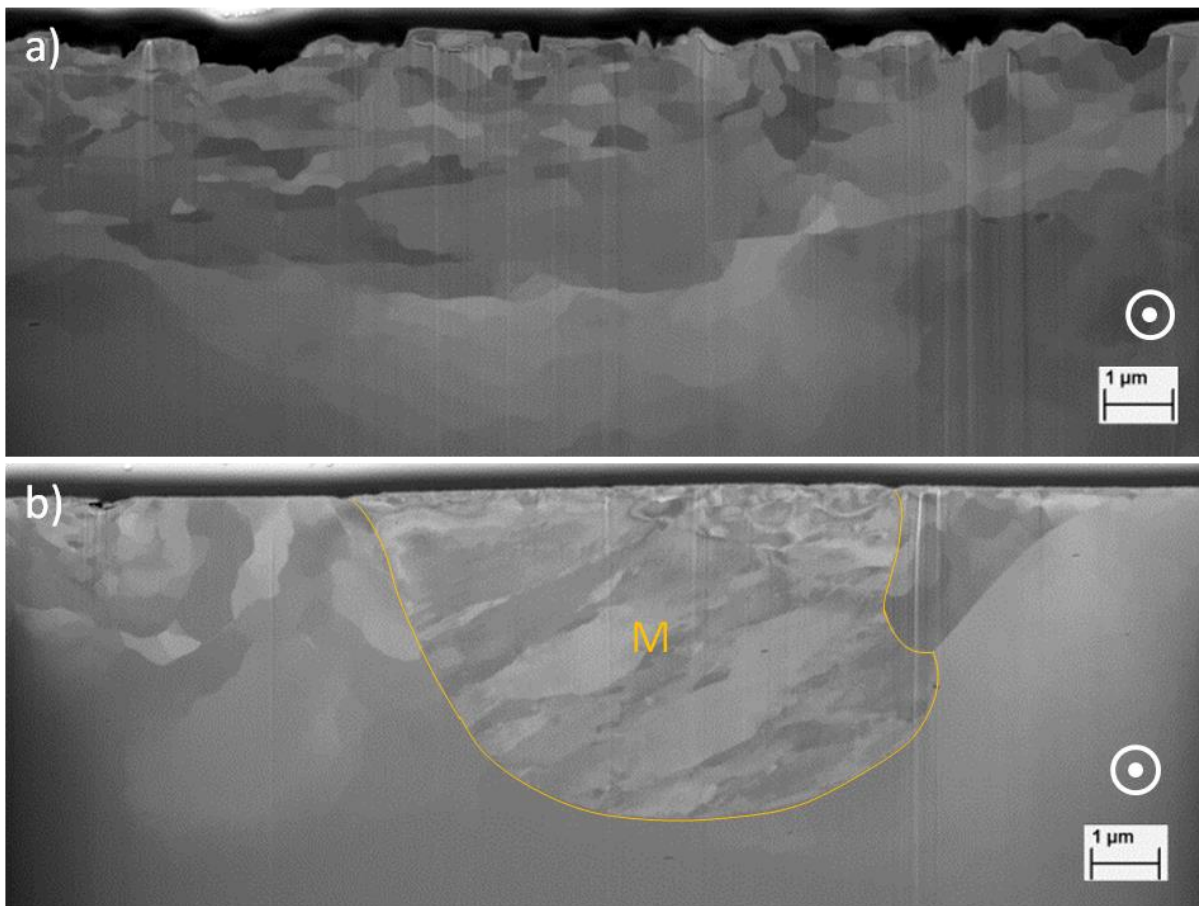


Figure III-29. Découpe FIB perpendiculaire à la trace d'usure obtenue lors des essais en tribocorrosion à $-0,710$ V/MSE pour l'échantillon a) ferritique et b) ferrito-martensitique.

A plus fort potentiel anodique appliqué (i.e. $-0,050$ V/MSE), même si le courant libéré lors de la phase de frottement est plus élevé, les cinétiques de repassivation permettent la reconstruction plus rapide d'un film passif. Plus cette couche se reconstruit rapidement et sera donc épaisse à la fin du temps de latence, mieux elle bloque l'émergence des dislocations en surface, entraînant un durcissement de la surface [9,35,45]. Ainsi, le film passif et sa cinétique rapide de reformation vont favoriser l'augmentation de la dureté apparente de la surface en limitant la dissolution de la zone écrouie et recristallisée.

De plus, les coupes en FIB montrent une incorporation du film passif dans la trace d'usure pour les deux microstructures allant jusqu'à 750 nm sous la surface (Figure III-30b). Cette couche, avec une faible adhésion métal/oxyde, présente une structure en replis successifs (Figure III-30c), induite par le mouvement alternatif du pion.

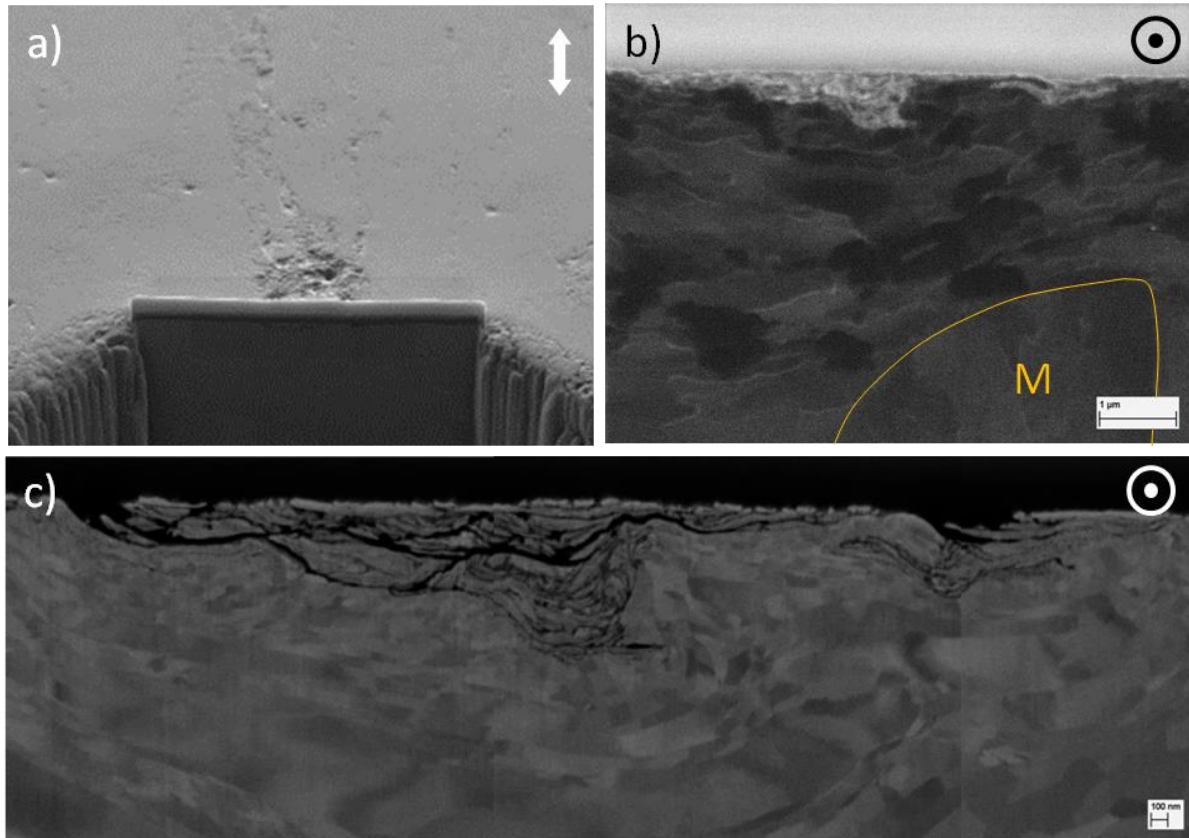


Figure III-30. Découpe FIB de l'échantillon FM à -0,050 V/MSE a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) en contraste de canalisation d'ions avec le détecteur SI et c) détail de la surface avec le détecteur BSE. La direction de frottement est indiquée par les flèches.

Ainsi, la reformation rapide d'un film passif et son incorporation en surface vont limiter la dissolution de la zone écrouie et recristallisée, conduisant à une augmentation de l'écrouissage sous la surface (Tableau III-4). Ceci rend le matériau plus résistant à l'usure, comme l'atteste les rayures abrasives sur la trace d'usure pour les deux microstructures.

Il est également à noter que le coefficient de frottement semble corrélé à la présence de la couche recristallisée et du film passif sur la surface usée : quand l'épaisseur de recristallisation croît, le coefficient de frottement augmente. Si cette tendance est attestée pour l'acier inoxydable ferritique, ce n'est pas le cas pour le matériau biphasé car la présence de martensite en surface modifie le contact.

III.3.4 Dissolution généralisée et microstructure

Dans le domaine de dissolution anodique (à $-0,865$ V/MSE), la cinétique de dissolution généralisée est plus particulièrement activée. En l'absence d'usure, une dissolution préférentielle de la matrice autour des carbures a lieu pour l'acier inoxydable ferritique (Figure III-31a). Dans le cas de l'acier inoxydable biphasé, la martensite se corrode plus particulièrement (Figure III-31b), en lien avec un rapport massique Cr/Fe inférieur de 1% à celui de la ferrite (voir partie III.2.2.2), laissant apparaître en extrême surface la phase ferritique (Figure III-31c).

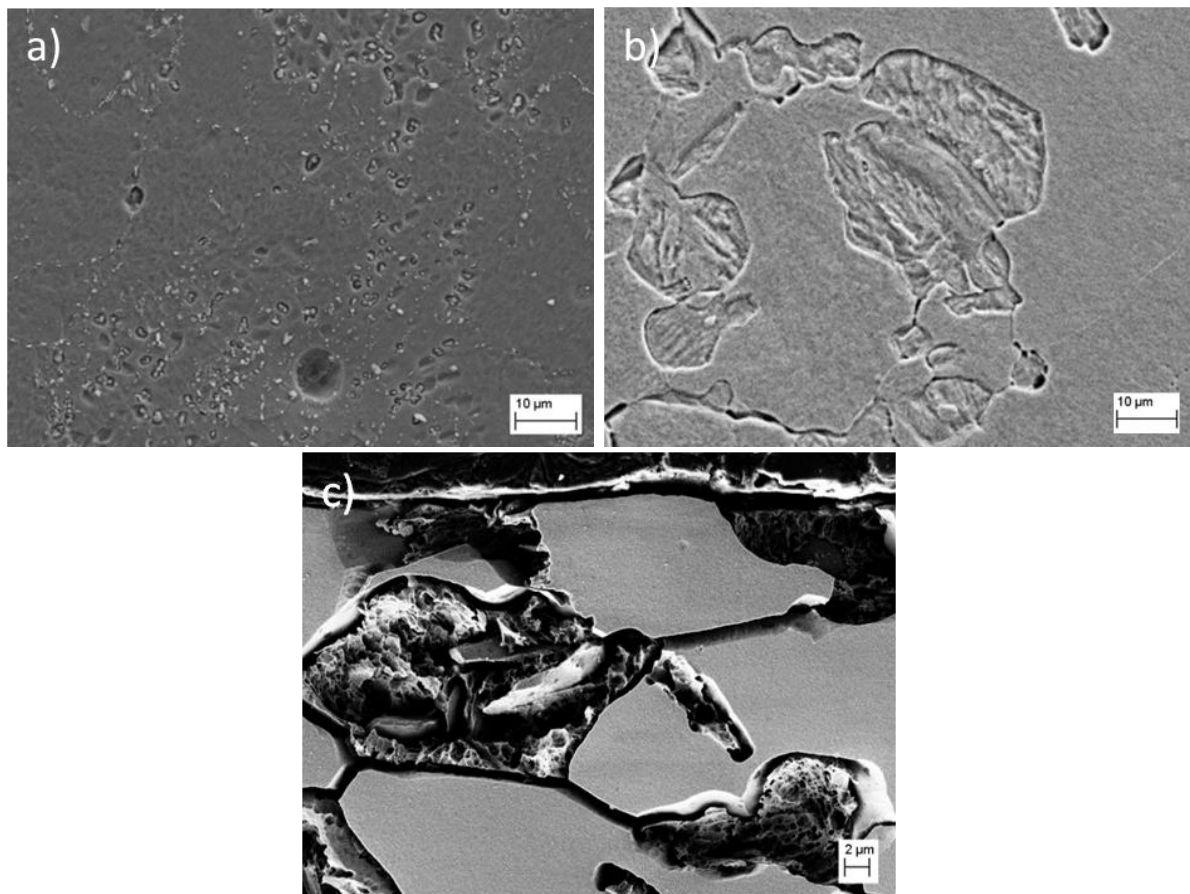


Figure III-31. Observations MEB après des essais effectués à $-0,865$ V/MSE à l'extérieur de la trace d'usure pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM) ; c) observation en coupe du FM laissant apparaître en extrême surface la phase ferritique (attaque électrochimique : 30 s à 1 V dans une solution de HNO_3 à 60% massique).

A la suite des essais de tribocorrosion, les micrographies MEB dans la trace d'usure montrent la présence de zones préférentielles de dissolution en lien avec une concentration locale élevée en carbures de chrome dans l'acier inoxydable ferritique (Figure III-32a). Dans le cas de l'acier inoxydable biphasé (Figure III-32b), la dissolution est localisée

principalement au niveau de la martensite mais peut aussi concerner la ferrite écrouie [45], la réactivité de la phase pouvant être renforcée par le frottement [129,140,141].

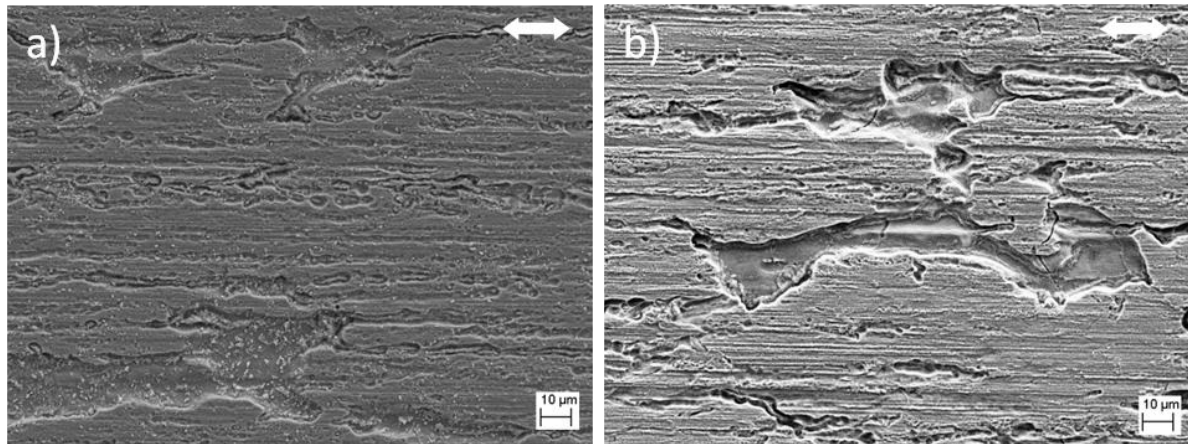


Figure III-32. Observations MEB après des essais effectués à -0,865 V/MSE au milieu de la trace d'usure pour a) le ferritique et b) le ferrito-martensitique. Les flèches indiquent la direction du frottement.

A -0,865 V/MSE, la prédominance des mécanismes de corrosion favorise la dissolution des zones écrouies et déformées, comme le montrent les cartes EBSD d'orientation et de déformation obtenues en coupe sur l'acier inoxydable ferritique (Figure III-33). Dans le cas de l'acier inoxydable biphasé, la dissolution préférentielle de la martensite change les conditions du contact comparées à celle définie précédemment à -0,710 V/MSE, par exemple. La ferrite soutient alors le contact subissant donc un écrouissage élevé. Cette zone écrouie est ensuite partiellement dissoute pour cette valeur de potentiel (profondeur écrouie estimée à environ 1 μm).

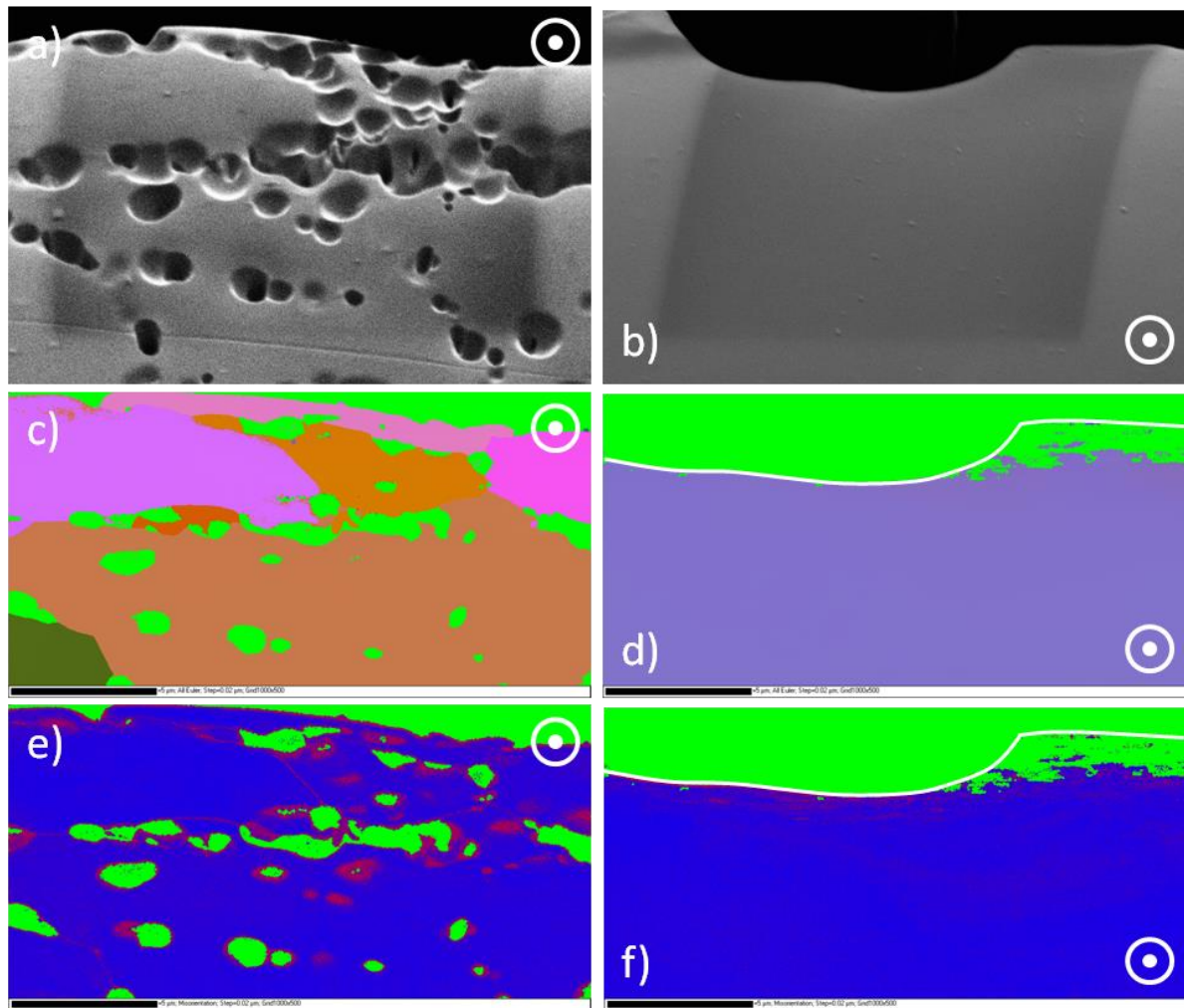


Figure III-33. Analyses EBSD pour les expériences réalisées à $-0,865 \text{ V/MSE}$: images post acquisitions pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM), cartes d'orientations en représentation d'Euler pour c) le F et d) le FM et cartes de désorientation locale pour e) le F et f) le FM. La ligne blanche représente la surface. La barre d'échelle représente $5 \mu\text{m}$. La direction de frottement est indiquée par les flèches. Les échantillons étant électropolés, les carbures sont déchaussés de la matrice ferritique.

III.3.5 Synthèse de l'influence de la microstructure avec le potentiel imposé

L'usure totale ainsi que les composantes de l'usure sont déterminées selon les protocoles décrits dans le Chapitre I. L'ensemble des coefficients de frottement et des différents volumes d'usure est rassemblé dans l'Annexe D pour les deux microstructures. Les volumes d'usure ainsi que les contributions à l'usure totale sont représentées sous forme graphique dans la Figure III-34.

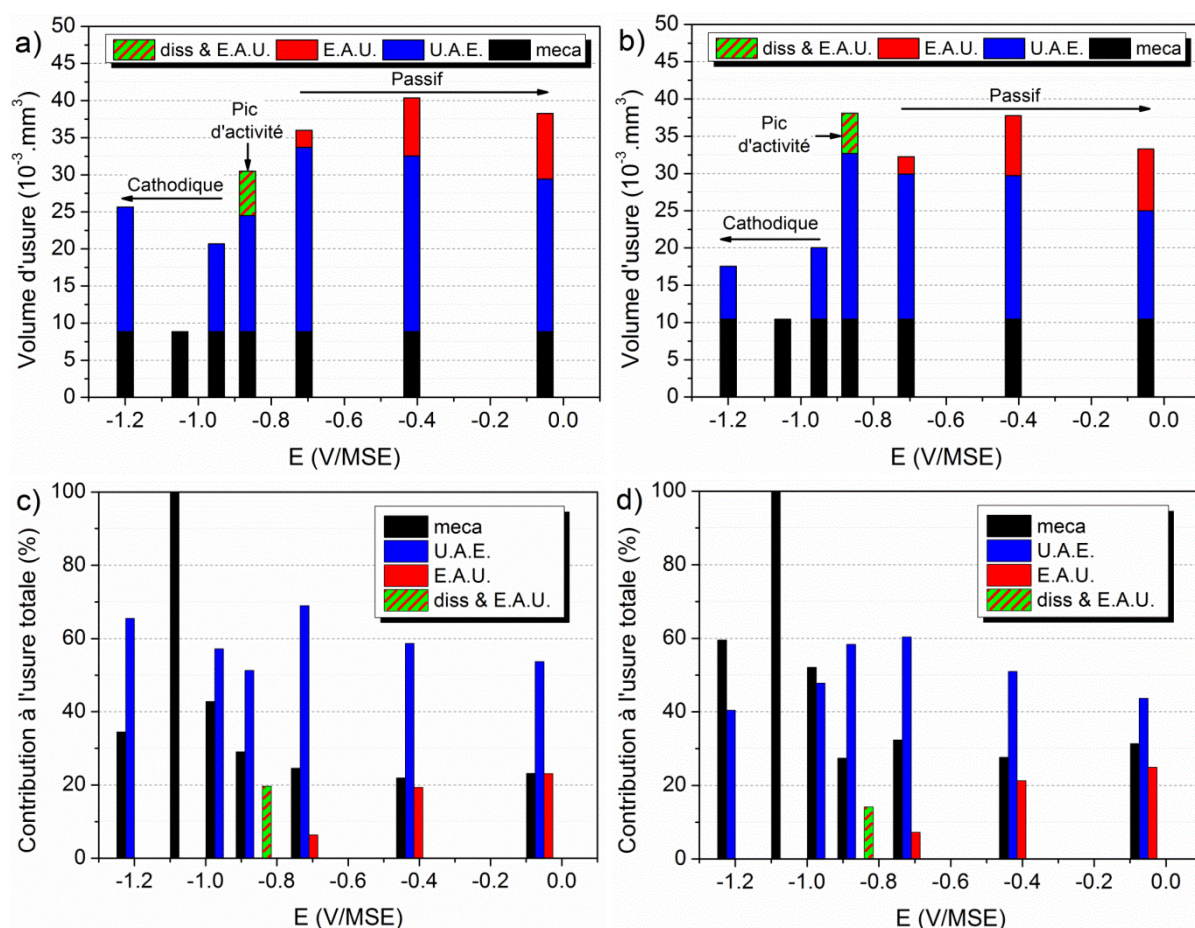


Figure III-34. Détail des différents volumes d'usure pour les aciers inoxydables a) ferritique (F) et b) ferrito-martensitique (FM) ainsi que des contributions à l'usure pour c) le F et d) le FM.

Le but de cette partie est de mettre en lumière l'influence de la microstructure d'un acier inoxydable sur son comportement en tribocorrosion sous potentiel imposé. Pour ce faire, les modifications microstructurales induites par le frottement ainsi que les quatre composantes de l'usure, que sont l'usure mécanique, de dissolution, d'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) et d'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.), ont été déterminées.

A l'issue de l'étude, il apparaît que l'acier inoxydable biphasé présente une meilleure résistance à la tribocorrosion sous potentiel imposé que le monophasé de par son volume d'usure totale moindre, exception faite du domaine de dissolution anodique. Ceci est dû à un effet délétère moindre de l'U.A.E. lorsque la microstructure comporte une phase dure.

Dans le domaine passif, l'épaississement de la zone recristallisée et l'incorporation de l'oxyde en surface pour des potentiels croissants, conduit à une diminution de l'U.A.E. car les propriétés mécaniques de la surface sont renforcées. L'E.A.U. quant à elle, ne dépend que de la composition chimique globale du matériau, aucune différence n'étant observée en fonction de la microstructure. Enfin, le domaine de dissolution anodique constitue un cas particulier où la martensite est dissoute préférentiellement de par sa teneur en chrome plus

faible que la ferrite. Dépourvue de son renfort martensitique, la matrice ferritique du matériau biphasé subit donc une U.A.E. conséquente. Cet effet contrebalance alors le bénéfice du biphasage, l'acier inoxydable ferrito-martensitique présentant une usure totale plus élevée que le ferritique, malgré une dissolution globale $V_{diss} \& E.A.U.$ moindre.

III.4 Influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion sous potentiel libre : effets croisés de l'acidité du milieu et du temps de latence de la sollicitation mécanique

Cette partie porte sur l'influence de la microstructure sur le comportement à la tribocorrosion en fonction des effets croisés de l'acidité du milieu et du temps de latence en potentiel libre, selon la méthodologie détaillée dans le Chapitre II.

Les temps de latence sélectionnés sont donc de 1,2 et 5,7 s. Le comportement à la tribocorrosion des microstructures est étudié dans 2 milieux ayant des forces ioniques identiques (à 0,06 M) mais des pH différents :

- solution à 0,02 M d'acide sulfurique (pH 1,4)
- solution à 0,02 M de sulfate de sodium (pH 6,8)

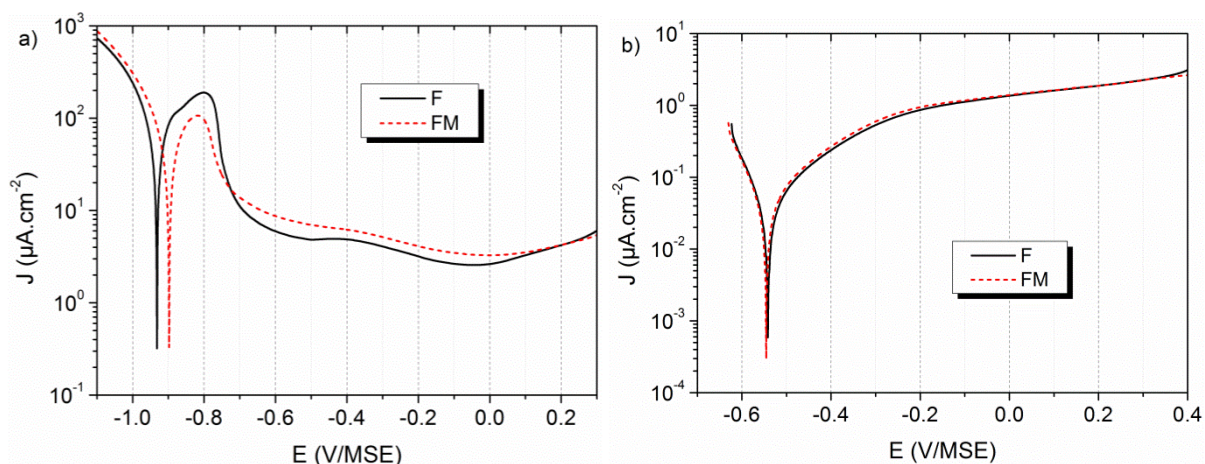


Figure III-35. Courbes de polarisation des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) en milieux a) acide et b) neutre.

Le comportement électrochimique des deux microstructures en milieu acide a été déjà étudié dans ce chapitre (voir partie III.2.4.1). Le ferrito-martensitique présente une moins bonne aptitude à la passivation que le ferritique. De même, du fait de la teneur hétérogène en Cr entre la ferrite et la martensite, le courant d'entretien du film passif est plus élevé (Figure III-35a).

En milieu neutre, milieu moins agressif que le milieu acide, aucune influence de la microstructure n'est visible sur la courbe de polarisation (Figure III-35b). Les deux matériaux sont passifs sur l'ensemble du domaine anodique étudié.

III.4.1 Activation du matériau sous frottement

Avant frottement, le potentiel libre se stabilise à environ 0 V/MSE dans le milieu acide et -0,05 V/MSE dans le milieu neutre, quelle que soit la microstructure (Figure III-36). Ceci traduit le fait que la formation d'un film est contrôlée par la composition chimique globale des matériaux, identique entre eux. La faible différence de teneur en Cr entre la ferrite et la martensite de l'acier inoxydable biphasé n'a donc que peu d'influence. Les valeurs de E_0 indiquent que les matériaux sont recouverts d'un film passif que ce soit en milieu acide (Figure III-35a) ou en milieu neutre (Figure III-35b).

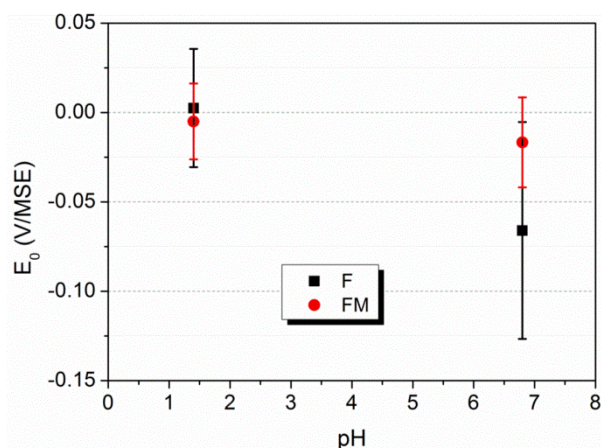


Figure III-36. Potentiel avant frottement (E_0) des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) pour les essais effectués en potentiel libre.

Le potentiel libre chute sous frottement vers des valeurs plus cathodiques E_f (Figure III-37a) en lien avec l'activation de la surface. En effet, le pion détruit le film passif initialement formé et expose le matériau sous-jacent à l'électrolyte.

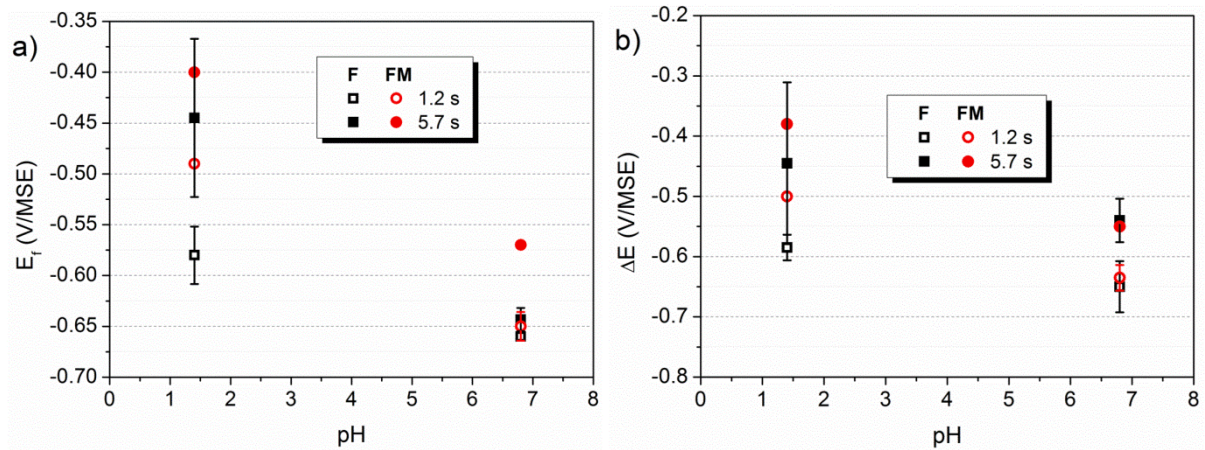


Figure III-37. a) potentiel stable sous frottement (E_f) et b) chute de potentiel libre sous frottement (ΔE) des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) pour les essais effectués en potentiel libre.

L'ampleur de la chute de potentiel libre sous frottement ΔE (Figure III-37b) traduit l'augmentation du rapport des surfaces active/passive. ΔE est ainsi d'autant plus grand que le temps de latence est court car la surface est alors maintenue dans un état plus actif, indépendamment de l'acidité du milieu.

Si aucune influence de la microstructure n'est observée sur ΔE en milieu neutre, elle apparaît clairement en milieu acide. En effet, l'acier inoxydable biphasé présente alors une activation moindre quel que soit du temps de latence considéré (Figure III-37b). Ceci implique que le couplage galvanique entre les deux phases accélère les cinétiques de repassivation (voir partie III.4.3). Les surfaces actives étant donc plus réduites, le potentiel libre atteint des valeurs moins cathodiques E_f (Figure III-37a).

III.4.2 Libération des charges pendant le mouvement du pion

Le volume d'électrochimie accélérée par l'usure $V_{E.A.U.}$ est calculé à partir des charges libérées pendant la phase de frottement du pion. Les deux microstructures se comportent de façon similaire face à l'E.A.U. (Figure III-38). En effet, $V_{E.A.U.}$ augmente avec l'acidité du milieu et diminue avec un temps de latence plus court.

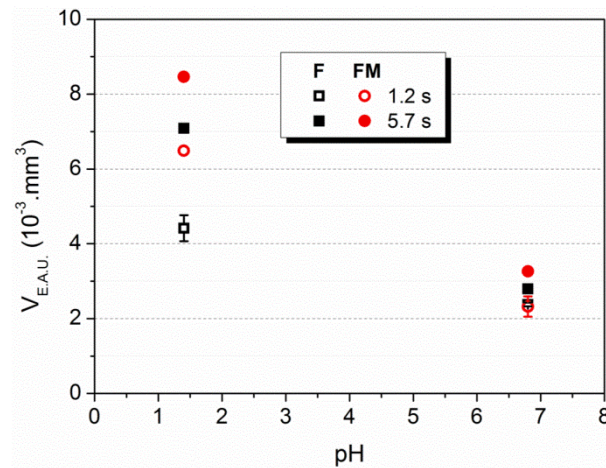


Figure III-38. Volumes d'usure par électrochimie accélérée par l'usure ($V_{EAU.}$) pour les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

Le milieu neutre ne permet pas de différencier le comportement des deux microstructures car leurs comportements électrochimiques sont alors identiques (Figure III-35b). Par contre, la microstructure ferrito-martensitique présente un $V_{EAU.}$ supérieur en milieu acide en lien avec la présence du couplage galvanique entre les deux phases (Figure III-35a).

III.4.3 Cinétiques de repassivation

L'étude de l'évolution du courant pendant le temps de latence permet de déterminer la densité minimale du courant atteinte à la fin du temps de latence J_{min} , représentant l'état d'avancement de la repassivation, et les constantes de temps τ_1 et τ_2 , respectivement caractéristiques des processus de germination/développement 2D et de la croissance 3D du film passif.

Les minima locaux en fin de transitoire J_{min} sont représentés à la Figure III-39. J_{min} augmente lorsque le temps de latence diminue pour les deux microstructures. En effet, la repassivation du matériau est alors interrompue de façon plus précoce, ne permettant pas une maturation équivalente de la couche barrière du film (oxyde) qu'à 5,7 s de temps de latence.

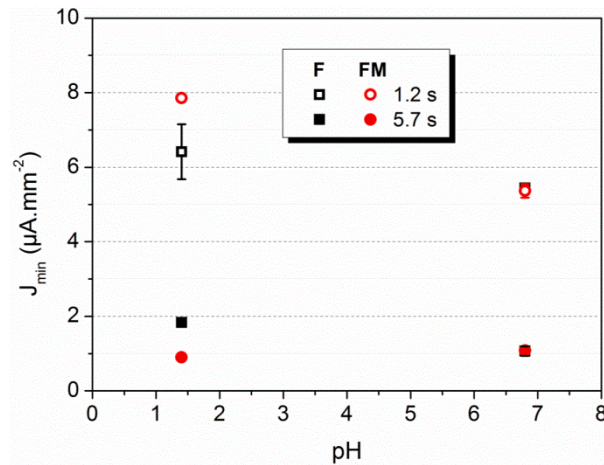


Figure III-39. Minimum de densité de courant (J_{\min}) en fin d'expérience des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

L'évolution des constantes de temps relatives à la diminution de la densité de courant (calculée par rapport à la surface usée) pendant les temps de latence est représentée à la Figure III-40. Pour un temps de latence de 1,2 s la valeur de la constante de temps τ_2 , qui est de l'ordre de 1,2 s, manque de signification physique (voir partie II.3.4.2) et n'est donc pas interprétée.

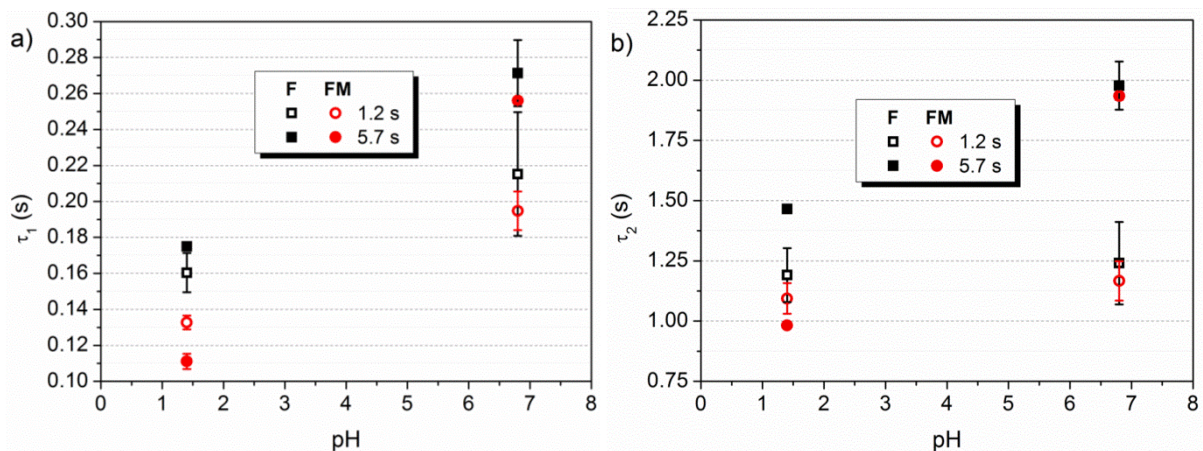


Figure III-40. Constantes de temps a) τ_1 et b) τ_2 en fonction du pH de la solution et du temps de latence pour l'acier inoxydable ferritique (noté F) et ferrito-martensitique (FM).

Pour le temps de latence de 5,7s, la constante de temps τ_1 augmente avec le pH (Figure III-40a). Ceci est directement relié à la quantité d'espèces mises en solution lors du frottement. A pH acide, les réactions d'oxydation de la surface étant plus intenses, la quantité de cations chrome en solution, disponible pour reformer le film passif, est alors plus grande, ce qui augmente la cinétique de formation du film passif (τ_1 faible). En milieu neutre,

la quantité d'espèces mise en solution lors de la phase de frottement est plus faible, la cinétique de reformation du film passif est alors plus lente (τ_1 plus grande).

Une diminution du temps de latence de 5,7 à 1,2 s n'a pas d'influence claire sur τ_1 en milieu acide. En effet, l'augmentation de l'agitation du milieu ne modifie pas la cinétique des réactions car cette dernière est limitée par le transfert de charge entre les protons et les électrons, qui est un phénomène très rapide. En revanche, en milieu neutre, la cinétique réactionnelle augmente lorsque le temps de latence diminue. Cette fois, la limitation cinétique induite par le transfert de masse, qui est un phénomène lent, est diminuée lorsque l'agitation de la solution augmente, la disponibilité de l' O_2 dissous en surface du matériau étant alors plus grande (Figure III-40a).

Quelles que soient les conditions expérimentales considérées, τ_1 est toujours inférieur pour la microstructure biphasée, du fait du couplage galvanique entre la ferrite et la martensite au sein même de la microstructure, les deux phases n'ayant pas la même teneur en Cr (voir partie III.2.2.2). Le biphasage contribue donc à accélérer la repassivation de la surface usée.

L'augmentation de la constante τ_2 (à 5,7 s), relative à la croissance 3D du film (Figure III-40b), est liée à la différence de structuration entre un film passif majoritairement composé d'oxyde de chrome en milieu acide et un film duplex (oxyde/hydroxyde) mixte (Fe, Cr) en milieu neutre.

III.4.4 Modification de l'usure induite par les cinétiques de reconstruction du film passif

Pendant le temps de latence, la composition chimique du film passif, ainsi que les cinétiques de sa reformation, varient en fonction du pH de la solution, mais également selon la nature du métal. A potentiel imposé, les observations microstructurales des traces d'usure par coupe FIB, de même que les analyses EBSD, ont par ailleurs montré que la cinétique de reformation du film passif joue sur la répartition du champs de déformation sous la surface en bloquant plus ou moins l'émergence des dislocations, ce qui influence l'usure du matériau (voir partie III.3.3.2). Cet effet de l'électrochimie sur les propriétés mécaniques de la surface est vu au travers de l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.), dont les valeurs calculées en fonction du pH sont reportées sur la Figure III-41.

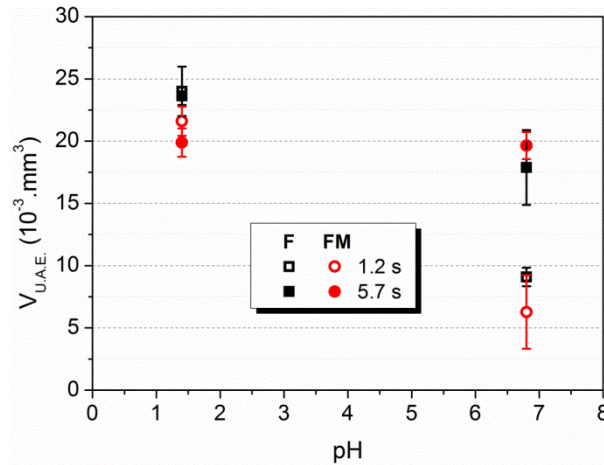


Figure III-41. Volumes d'usure accélérée l'électrochimie ($V_{U.A.E.}$) pour les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM).

En milieu acide, le film est majoritairement constitué d'oxyde et croît rapidement (Figure III-40a). Ainsi, pour un temps de latence de 1,2 s, le film passif modifie les propriétés mécaniques de la surface de la même façon que pour le temps de latence est de 5,7 s. Le caractère abrasif de la surface étant ainsi similaire pour les deux temps de latence, $V_{U.A.E.}$ est identique. En milieu neutre, le film passif présente une structure duplex, comprenant une proportion d'hydroxyde non négligeable, ce qui diminue le caractère abrasif de la surface. La cinétique de repassivation étant plus lente, seule la partie hydroxyde du film passif est développée pour un temps de latence de 1,2 s, ce qui diminue $V_{U.A.E.}$. Peu de différences apparaissent entre les deux microstructures.

III.4.5 Micrographies des traces d'usures

En milieu acide, des rayures caractéristiques d'une usure abrasive sont observées sur les aciers inoxydables (Figure III-42). Elles sont moins marquées dans le cas du F que du FM du fait de l'absence de la phase dure martensitique. De même, un léger transfert apparaît sur l'antagoniste mais uniquement pour le F (Figure III-43a et c). Ceci est dû à la ductilité plus grande de la microstructure ferritique, plus apte à se déformer que la microstructure biphasée.

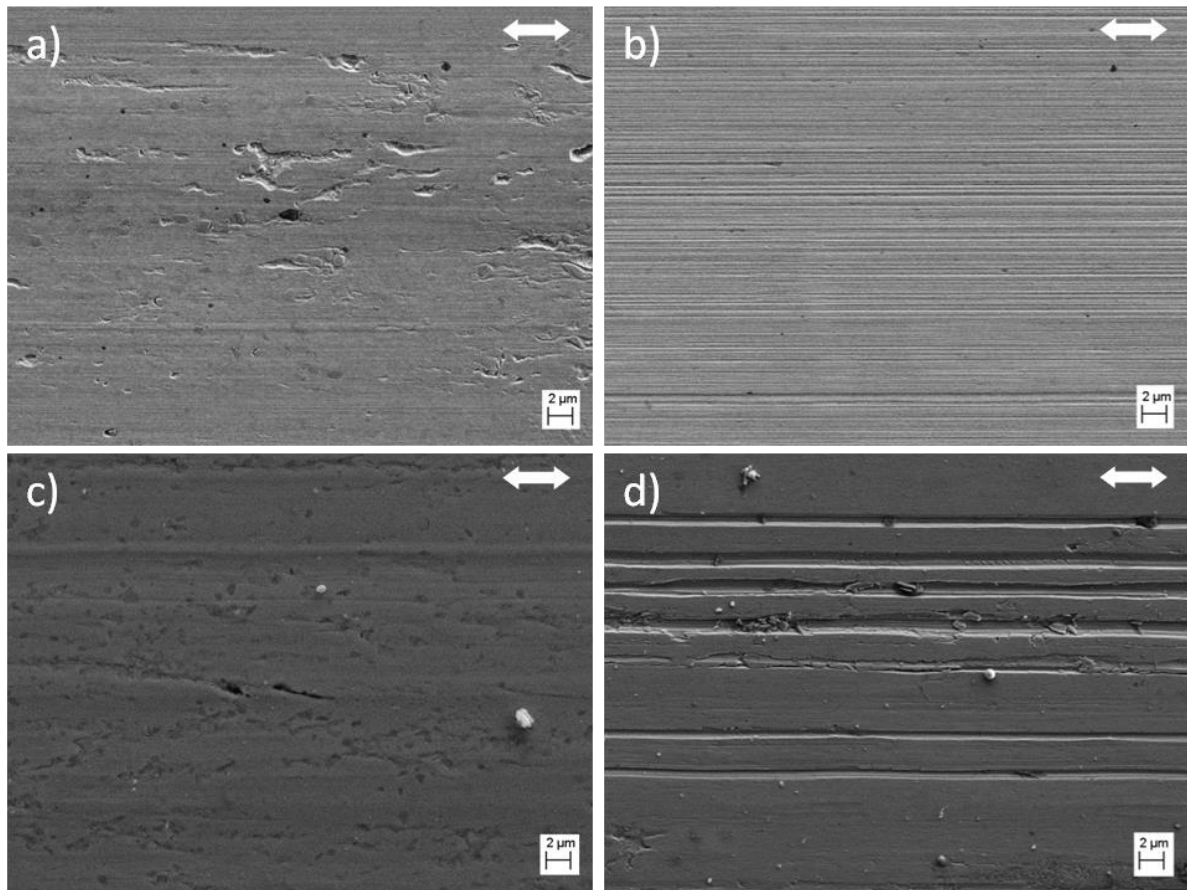


Figure III-42. Observations MEB de la trace d'usure pour des expériences réalisées en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s pour les aciers inoxydables a) ferritique (F) et b) ferrito-martensitique (FM) ; avec un temps de latence de 5,7 s pour c) le F et d) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

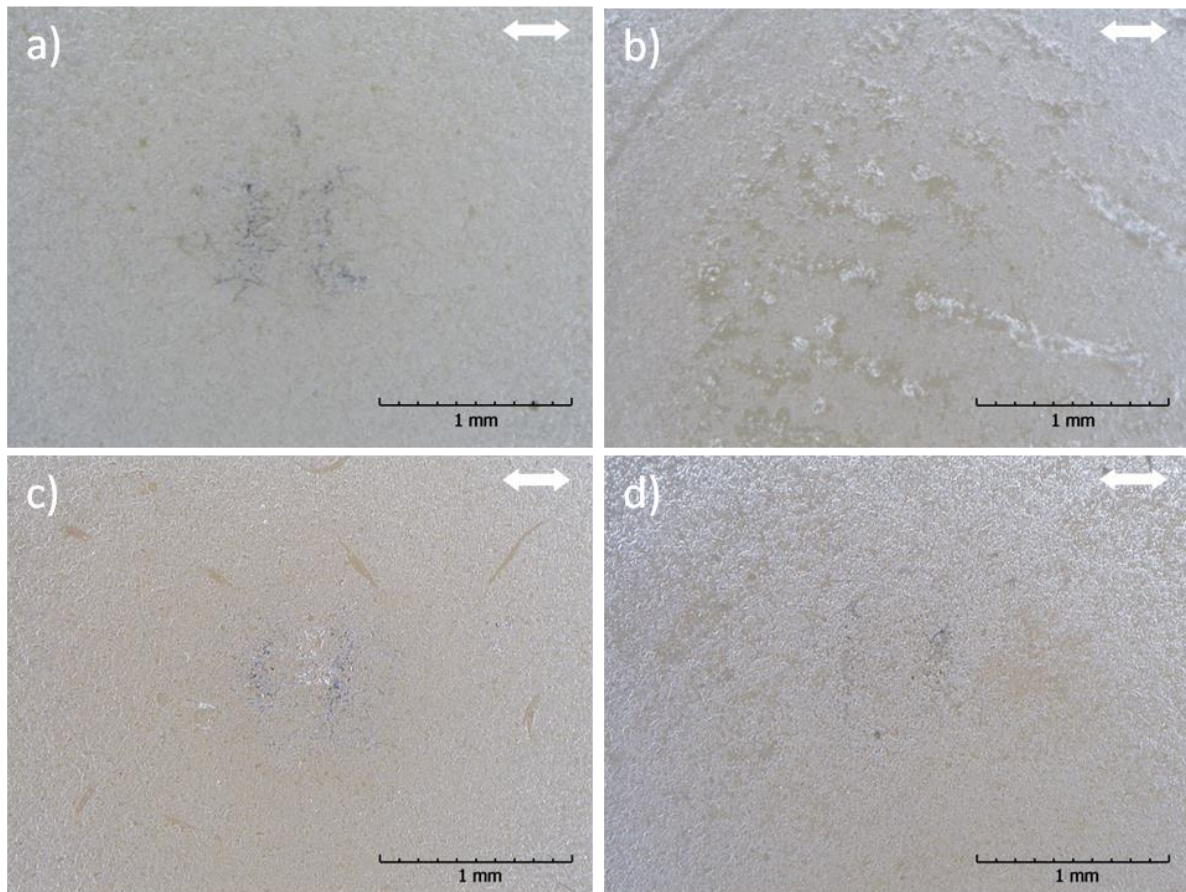


Figure III-43. Observations en microscopie optique de l'antagoniste en alumine pour des expériences réalisées en milieu acide avec un temps de latence de 1,2 s pour les aciers inoxydables a) ferritique (F) et b) ferrito-martensitique (FM) ; avec un temps de latence de 5,7 s pour c) le F et d) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

En milieu neutre, l'usure des surfaces métalliques reste abrasive, quelles que soient les conditions d'analyse (Figure III-44). Le pH neutre de la solution favorise la précipitation des espèces hydroxydes. De plus, il limite la dissolution des débris générés au cours du frottement. Ces derniers sont donc plus présents sur les surfaces usées et semblent plus nombreux pour la microstructure ferritique ou avec un temps de latence plus long (5,7 s). Un transfert de matière entre le pion et la trace d'usure a également lieu pour les deux microstructures (Figure III-45).

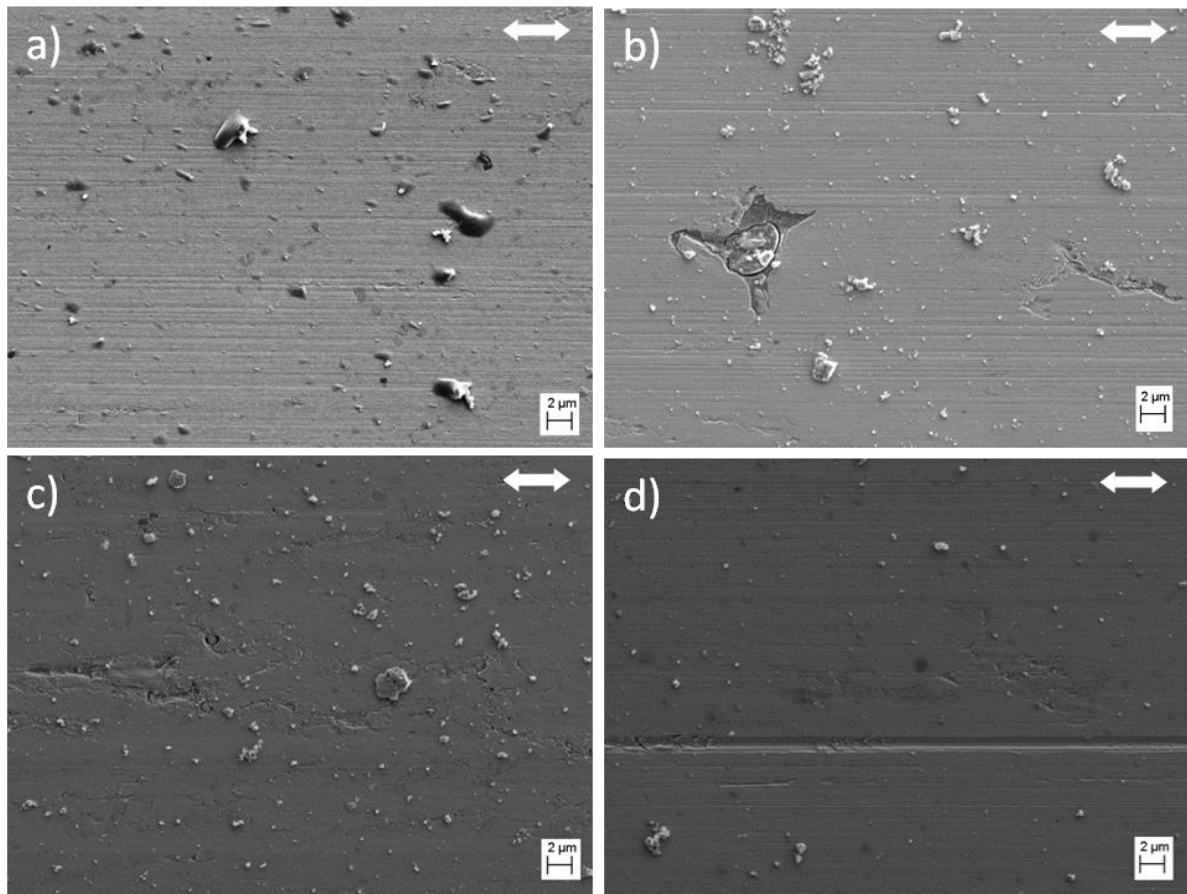


Figure III-44. Observations MEB de la trace d'usure pour des expériences réalisées en milieu neutre avec un temps de latence de 1,2 s pour les aciers inoxydables a) ferritique (F) et b) ferrito-martensitique (FM) ; avec un temps de latence de 5,7 s pour c) le F et d) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

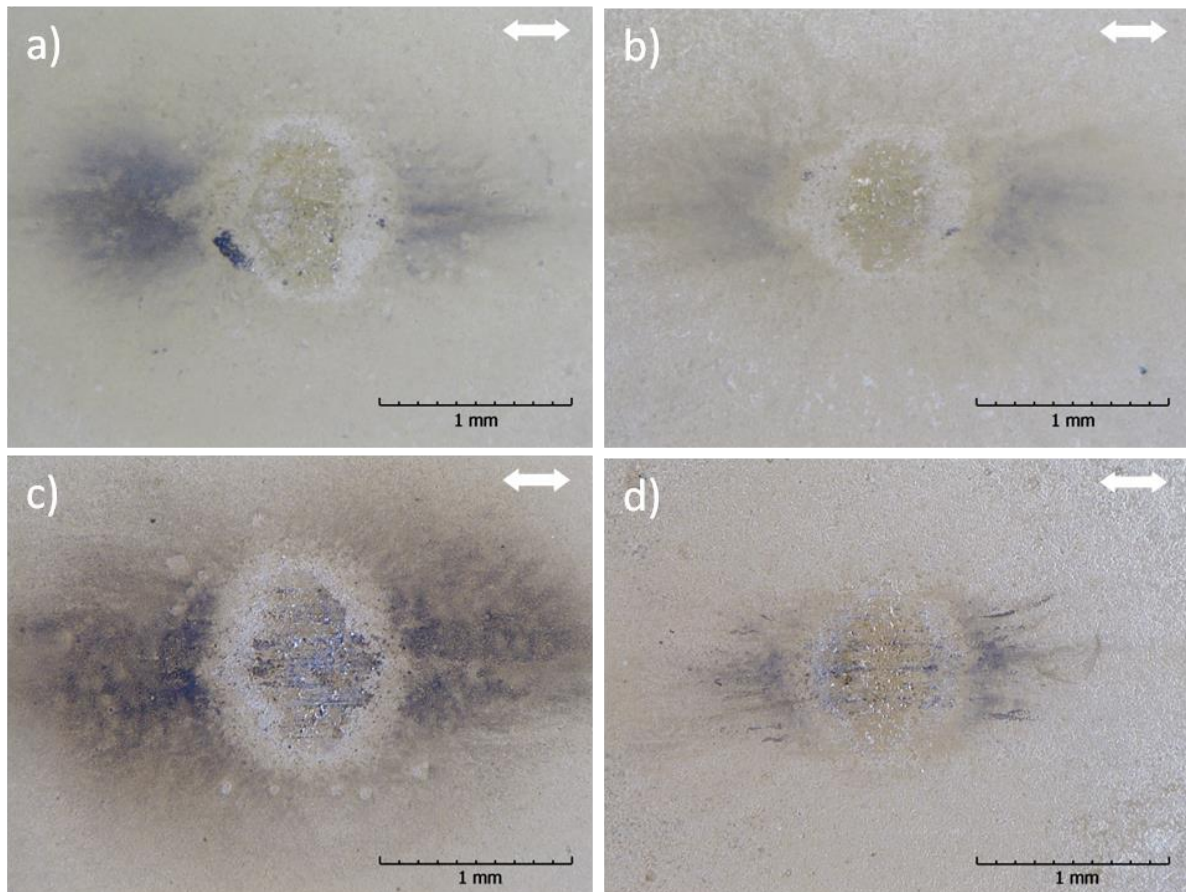


Figure III-45. Observations en microscopie optique de l'antagoniste en alumine pour des expériences réalisées en milieu neutre avec un temps de latence de 1,2 s pour les aciers inoxydables a) ferritique (F) et b) ferrito-martensitique (FM) ; avec un temps de latence de 5,7 s pour c) le F et d) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

L'acidité du milieu est donc le paramètre déterminant, conditionnant la nature de l'interface au niveau du contact et les mécanismes de dégradation.

L'ensemble des caractéristiques morphologiques de la trace d'usure ne peut toutefois pas être observé sur les valeurs du coefficients de frottement. En effet, il ne dépend ni du temps de latence ni de la microstructure, ni du milieu (Figure III-46).

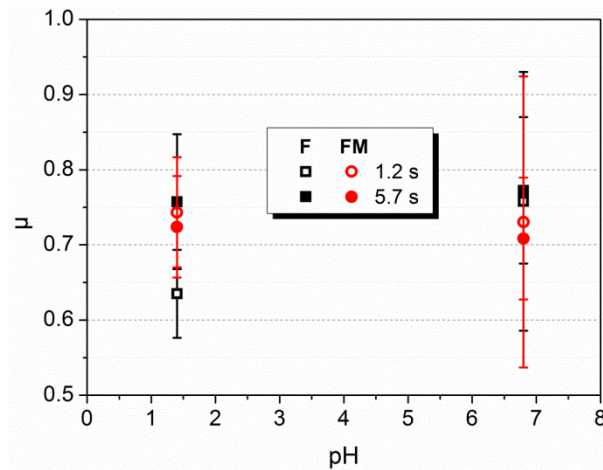


Figure III-46. Coefficient de frottement (μ) des aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) pour les essais effectués en potentiel libre.

Cependant, une plus grande dispersion des valeurs est enregistrée pour le milieu neutre, probablement liée à la présence de davantage de débris, rendant les conditions de contact moins stables.

III.4.6 Synthèse de l'effet de la microstructure en potentiel libre

Les différents volumes d'usure obtenus sur les deux microstructures sont reportés en fonction du pH et du temps de latence sur la Figure III-47. Les résultats montrent que l'usure totale ne dépend pas de la microstructure tandis qu'elle diminue lorsque le pH augmente. Si la diminution du temps de latence n'a que peu d'effet en milieu acide, elle induit une diminution de 50% du volume usé en milieu neutre.

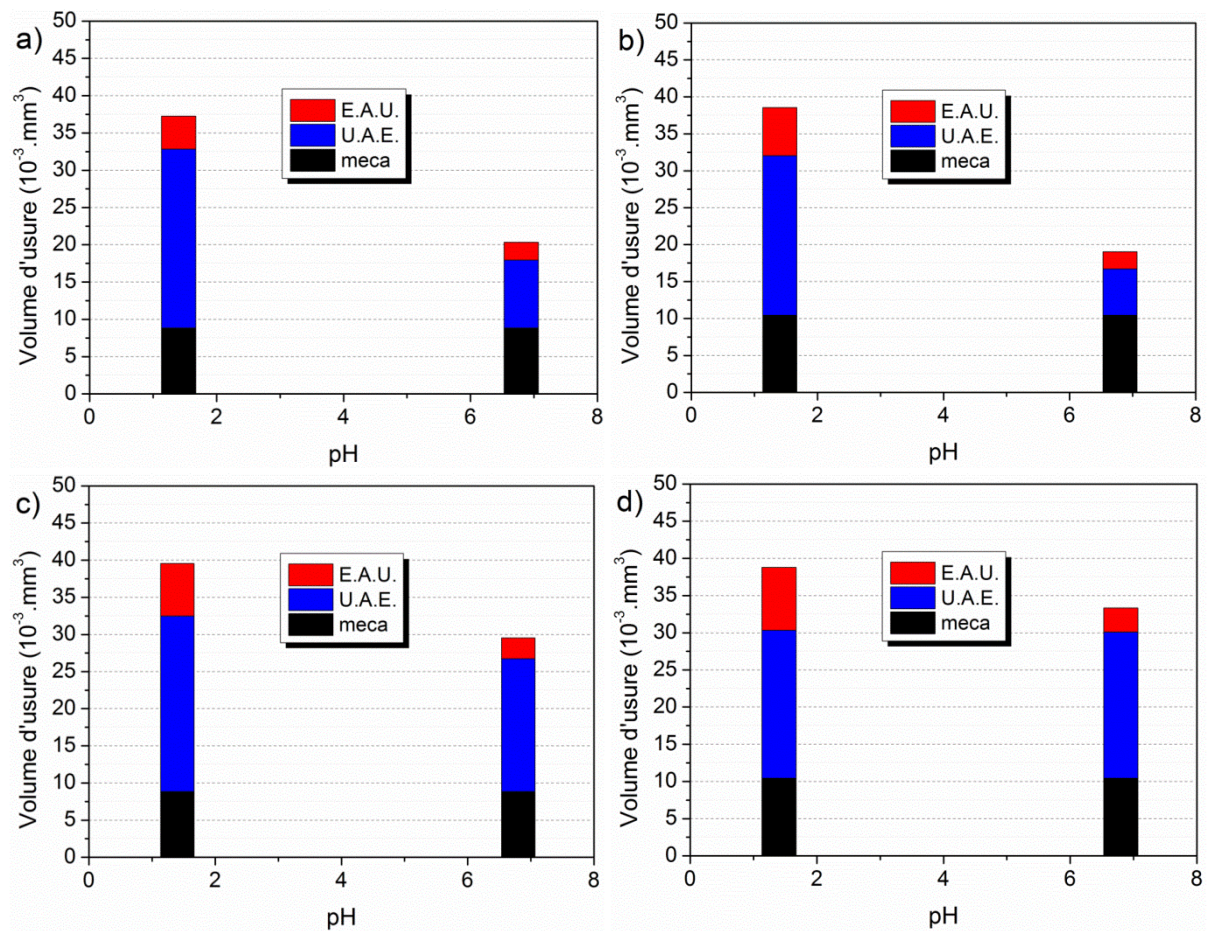


Figure III-47. Détail des volumes d'usure avec un temps de latence de 1,2 s pour l'acier inoxydable a) ferritique (F) et b) ferrite-martensitique (FM) ; avec un temps de latence de 5,7 s pour c) le F et d) le FM.

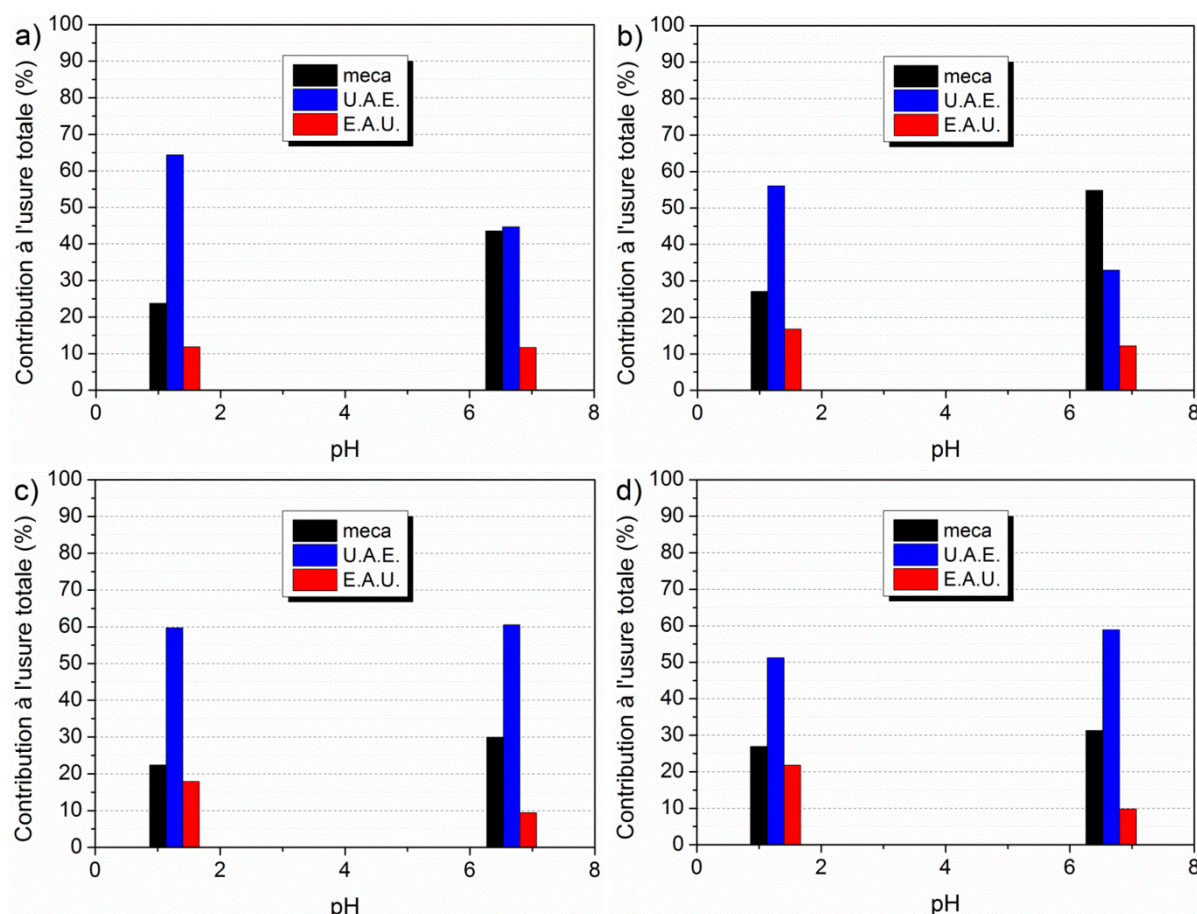


Figure III-48. Détail des contributions à l'usure avec un temps de latence de 1,2 s pour l'acier inoxydable a) ferritique (F) et b) ferrito-martensitique (FM) ; avec un temps de latence de 5,7 s pour c) le F et d) le FM.

En milieu acide, l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.) représente la contribution majoritaire à l'usure totale (Figure III-48), rendant compte de la modification des propriétés mécaniques de la surface en présence d'un film passif majoritairement constitué d'oxyde. De même, l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) est plus grande dans ce milieu car les réactions d'oxydation de la surface mise à nu y sont plus intenses. La diminution du temps de latence ne modifie que légèrement les proportions des différentes contributions à l'usure, l'U.A.E. augmentant tandis que l'E.A.U. diminue, puisque les conditions dans le contact restent similaires. Cependant, la valeur de l'usure mécanique peut faire évoluer sa part dans l'usure totale d'une microstructure à l'autre, et par conséquent, les parts relatives des autres contributions. De ces résultats, un léger effet de la microstructure est mis en évidence. Ainsi, la part de l'U.A.E. est moindre dans le cas du biphasé, signifiant que le film d'oxyde modifie moins les propriétés mécaniques de la surface en présence d'une phase dure. De même, la part de l'E.A.U. y est supérieure, en lien avec des $V_{E.A.U.}$ plus grands (Figure III-38), dus au couplage galvanique entre la ferrite et la martensite au sein même de la microstructure. En milieu neutre, aucune différence n'est mise en évidence dans les proportions de l'usure entre les deux microstructures pour un temps de latence de 5,7 s. L'U.A.E. constitue alors la

composante majoritaire de l'usure totale tandis que l'E.A.U. en représente la composante minoritaire. Par contre, l'effet de la microstructure apparaît pour un temps de latence de 1,2 s. En effet, la part de l'usure mécanique est similaire à celle de l'U.A.E. dans le cas du ferritique, tandis qu'elle est supérieure dans le cas du ferrito-martensitique. Ainsi, l'influence d'un film passif duplex oxyde/hydroxyde partiellement reformé modifie moins les propriétés mécaniques de la surface d'un matériau comportant une phase dure.

III.5 Comparaison potentiel imposé / potentiel libre

Des études ont montré, par ailleurs, que des essais en potentiel imposé peuvent se substituer en partie à des essais en potentiel libre avec ajout d'agent oxydant dans le milieu [2–4]. Cependant ces ajouts d'ions Ce^{4+} [2], d' H_2O_2 [3] ou de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [4] peuvent modifier la chimie du tribosystème étudié et donc faire varier les modes d'usure. Or, ce n'est pas le cas des expériences réalisées dans ce manuscrit. Il est donc possible de comparer les résultats obtenus en milieu acide dans des conditions de potentiel imposé et libre aussi bien en termes de volumes d'usure (Tableau III-5) que de constantes de temps de repassivation (Tableau III-6).

Des similitudes apparaissent dans les volumes d'usure quand la structure du film passif est équivalente (Tableau III-5).

C'est le cas lorsque le frottement s'effectue à une valeur de potentiel imposé voisine de celle prise spontanément par le tribosystème en potentiel libre, résultant du couplage galvanique entre les zones actives et passives. Ceci concerne les essais réalisés avec un temps de latence de 5,7 s sous potentiel passif imposé de -0,415 V/MSE ou sous potentiel libre. Les conditions de potentiel étant similaires, les $V_{E.A.U.}$ sont semblables. De plus, les films passifs bénéficiant de la même durée de maturation sous ces conditions, ils induisent des $V_{U.A.E.}$ identiques.

Des similitudes sont aussi observées lorsque la composante oxyde du film passif est peu marquée. C'est le cas pour les essais réalisés sous potentiel libre avec un temps de latence de 1,2 s ou sous potentiel imposé de -0,710 V/MSE avec un temps de latence de 5,7 s. En effet, la repassivation incomplète soit à cause d'un temps de latence trop court (-1,2 s) dans le premier cas, soit à cause d'un potentiel passif insuffisamment élevé (-0,710 V/MSE) dans le second, induit des $V_{U.A.E.}$ voisins. L'E.A.U. est cependant inférieure sous potentiel imposé de -0,710 V/MSE car sa valeur est plus faible que celle prise spontanément par le tribosystème sous potentiel libre (-0,58 V/MSE) et favorise donc moins la dissolution du matériau mis nu par le frottement.

Tableau III-5. Récapitulatif des volumes d'usure ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3$) issus des essais de tribocorrosion sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) en milieu acide.

		Potentiel imposé			Potentiel libre		
		E (V/MSE)	-0,710	-0,415	-0,050	-0,45	-0,58
		Temps de latence (s)	5,7	5,7	5,7	5,7	1,2
F	V _{tot}	36,0	40,4	38,3	39,6	37,3	
	V _m	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	
	V _{U.A.E.}	24,8	23,7	20,6	23,6	24,0	
	V _{E.A.U.}	2,3	7,8	8,8	7,1	4,4	
FM	V _{tot}	32,3	37,8	33,3	38,8	38,6	
	V _m	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	
	V _{U.A.E.}	19,5	19,2	14,5	19,9	21,6	
	V _{E.A.U.}	2,3	8,1	8,3	8,4	6,5	

D'une manière générale, plus le potentiel passif est élevé et plus les constantes de temps sont faibles (Tableau III-6), traduisant une repassivation plus rapide de la surface.

Tableau III-6. Récapitulatif des constantes de temps de repassivation issues des essais de tribocorrosion sur les aciers inoxydables ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) en milieu acide.

		Potentiel imposé			Potentiel libre		
		E (V/MSE)	-0,710	-0,415	-0,050	-0,45	-0,58
		Temps de latence (s)	5,7	5,7	5,7	5,7	1,2
F	τ_1 (s)	0,26	0,10	0,09	0,18	0,16	
	τ_2 (s)	2,5	1,0	1,1	1,5	--	
FM	τ_1 (s)	0,25	0,11	0,09	0,11	0,13	
	τ_2 (s)	2,6	1,2	1,0	1,0	--	

III.6 Conclusion

Le comportement à la tribocorrosion de deux aciers inoxydables, de composition chimique identique mais de microstructures différentes, a été étudié, soit en potentiel imposé à pH constant (voir partie III.3), soit en potentiel libre en faisant varier le pH de la solution et le temps de latence de la sollicitation mécanique (voir partie III.4).

La première condition d'étude permet de faire varier le pouvoir oxydant du milieu acide à l'aide d'un potentiostat en gardant la chimie de l'électrolyte fixée. L'attention a été portée sur l'influence des caractéristiques du film passif sur les propriétés mécaniques de la surface et donc sur l'usure totale. La présence du film passif est délétère pour la tenue à la tribocorrosion puisque l'usure totale est alors supérieure à celle mesurée en son absence. Cependant, l'épaississement du film pour des potentiels passifs croissants et son incorporation dans la trace d'usure (cas des essais à $-0,050$ V/MSE) permet de diminuer l'usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.). En effet, étant majoritairement constitué d'oxyde de chrome et jouant le rôle de barrière, il empêche l'émergence des dislocations en surface du matériau, ce qui limite leur annihilation et augmente l'écrouissage et la recristallisation de la subsurface. Dans le même temps, l'électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) augmente car les réactions d'oxydation de la surface mise à nu par le frottement sont alors plus intenses.

Dans la seconde condition d'étude, les essais sont réalisés en potentiel libre. La repassivation de la surface s'effectue alors spontanément, sa cinétique étant accélérée par le couplage galvanique entre les surfaces active et passive. Dans ces conditions expérimentales, la variation du temps de latence permet une reconstruction plus ou moins aboutie du film passif. L'augmentation de l'acidité du milieu conduit à une augmentation de l'E.A.U. car les réactions d'oxydation de la surface mise à nu par le frottement sont alors plus intenses. En milieu acide, l'E.A.U. est aussi supérieure dans le cas de la microstructure biphasée du fait du couplage galvanique entre la ferrite et la martensite au sein même de la microstructure. En effet, les comportements électrochimiques des matériaux étant identiques en milieu neutre, aucune différence n'est relevée sur cette contribution à l'usure totale. En parallèle, l'E.A.U. diminue avec le temps de latence du fait d'un couplage moins intense entre les zones actives et passives car la surface active est plus grande avec un temps de latence plus court. L'U.A.E., quant à elle, augmente avec l'acidité du milieu. En effet, la structure film passif, duplex oxyde/hydroxyde en milieu neutre, devient majoritairement constituée d'oxyde en milieu acide, ce qui renforce le caractère abrasif de la surface. De manière générale, la microstructure ne présente que peu d'influence sur ce paramètre. Par contre la diminution du temps de latence entraîne des évolutions différentes selon le milieu considéré. En milieu acide, l'U.A.E. est similaire entre les deux temps de latence. En effet, la

faible constante de temps associée à la croissance du film passif τ_2 permet une repassivation similaire pour un temps de latence de 1,2 ou de 5,7 s. Ainsi, le film passif reformé reste un oxyde de chrome quel que soit le temps de latence considéré, influant les propriétés mécaniques de la surface d'une façon équivalente. En milieu neutre, en revanche, τ_2 est plus long qu'un milieu acide. Un temps de latence de 1,2 s ne permet dès lors plus la formation de la partie oxyde du film passif. Le film passif est dans ce cas majoritairement constitué d'hydroxyde, moins abrasif dans le contact, ce qui entraîne une diminution de l'U.A.E.. Au final, l'usure totale évolue selon les variations de l'U.A.E., composante majoritaire de l'usure. Ainsi, seule la diminution du temps de latence en milieu neutre entraîne une diminution de l'usure totale.

La comparaison entre les deux types d'essais (sous potentiel imposé et libre) indique que la structure/composition du film passif est déterminante en situation de tribocorrosion. Ainsi, les mécanismes de tribocorrosion sont identiques qu'ils soient réalisés sous potentiel libre ou sous potentiel imposé à la même valeur que celle prise spontanément par le tribosystème. De même, la reformation d'un film passif de manière incomplète, que ce soit par un potentiel passif imposé peu élevé ou par une diminution du temps de latence au potentiel libre, conduit à des résultats similaires.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'influence de la microstructure sur la résistance à la tribocorrosion d'un acier inoxydable. La tribocorrosion est un phénomène complexe d'usure se produisant lorsqu'une action mécanique superficielle a lieu sur une surface métallique dans un milieu corrosif. Elle dépend du tribosystème utilisé, aussi bien en termes de propriétés mécaniques et de géométrie des corps constituant le contact, que de propriétés chimiques et électrochimiques du milieu dans lequel s'opère le frottement. Il est donc indispensable de mettre en lumière les mécanismes à l'œuvre et d'identifier les paramètres pertinents pour mieux comprendre ce type particulier d'usure et ainsi être à même de le limiter. Dans cette optique, une méthodologie a été mise en place pour déterminer les parts des différentes contributions à l'usure en isolant les usures mécaniques, de dissolution et de synergie. Cette dernière rend compte de l'usure supplémentaire à la somme de celle obtenue sous frottement dans un milieu non agressif et de celle obtenue dans un milieu agressif sans sollicitation mécanique. L'usure par synergie est elle-même subdivisée en électrochimie accélérée par l'usure (E.A.U.) et en usure accélérée par l'électrochimie (U.A.E.) pour y apporter une signification physique. La première rend compte de la dissolution du matériau consécutive à l'action mécanique du pion sur la surface tandis que la seconde rend compte des modifications de propriétés mécaniques de la surface induites par l'électrochimie.

Les Chapitre I et Chapitre II ont mis en évidence l'influence de la nature et des propriétés du film passif sur l'usure par tribocorrosion d'un acier inoxydable ferritique industriel soumis à un frottement (glissement) contre un pion en alumine corindon dans un milieu aqueux.

Le Chapitre I a porté sur l'influence du caractère oxydant d'un milieu acide, simulé par potentiel imposé. Cette approche a permis la détermination des différentes contributions à l'usure dont l'usure dite « mécanique », obtenue sous potentiel cathodique, lorsque la double couche électrochimique est susceptible de concourir à la lubrification du contact. Quel que soit le potentiel appliqué, la composante majoritaire de l'usure est l'U.A.E., reflétant la part majoritaire de l'usure de type mécanique dans les conditions expérimentales considérées. L'usure totale étant plus élevée dans le domaine passif, la présence du film passif sur la surface du matériau est délétère pour sa tenue à la tribocorrosion. Plus la surtension anodique dans le domaine passif est élevée, plus l'E.A.U. augmente, car les réactions d'oxydation de la surface mise à nu sont alors plus intenses. A l'inverse, l'U.A.E. diminue du fait d'une amélioration de la résistance de la surface à la tribocorrosion, dont l'origine

physique, exposée dans le Chapitre III, est liée au développement d'une couche écrouie et de petits grains. En effet, le film passif étant majoritairement constitué d'oxyde de chrome en milieu acide, il joue un rôle de barrière empêchant l'émergence des dislocations et donc leur annihilation en surface du matériau. Ceci conduit à une accumulation de l'écrouissage en subsurface pouvant conduire à de la recristallisation, et ce, d'autant plus que l'oxyde est épais. De même, pour des potentiels passifs élevés, il se produit une incorporation de l'oxyde en surface de la trace d'usure, contribuant elle aussi à diminuer l'U.A.E..

Le Chapitre II a porté sur les actions simultanées de l'acidité du milieu et de la fréquence de la sollicitation mécanique sous potentiel libre. Dans le cadre de ce travail, le pH constitue le paramètre déterminant de l'usure par tribocorrosion. Lorsqu'il diminue, l'épaississement du film passif s'effectue plus rapidement, conduisant à une U.A.E. plus élevée. Dans le même temps l'E.A.U. augmente car les réactions d'oxydation sur la surface mise à nu sont alors plus intenses. A l'inverse, l'augmentation du pH favorise quant à elle le développement de la partie hydroxyde du film passif ainsi que la formation de débris en limitant leur dissolution. Ces deux phénomènes peuvent ralentir la croissance du film, voire limiter l'abrasion de la surface en cas d'accumulation massive dans le contact.

La diminution du temps de latence interrompt la repassivation du matériau plus précocement, ce qui augmente le rapport des surfaces anodique/cathodique. Ainsi le couplage galvanique est moins intense et résulte en une diminution de l'E.A.U.. En se basant sur un modèle de croissance de film passif par déprotonations successives, un temps de latence plus court limite la formation de la partie oxyde du film passif. Par conséquent, le film conserve son caractère abrasif malgré une épaisseur moindre, ce qui résulte en une U.A.E. similaire. En revanche, en milieu neutre, la part de l'hydroxyde par rapport à celle de l'oxyde dans le film passif augmente, ce qui diminue le caractère abrasif du film et réduit ainsi l'U.A.E..

Dans une optique d'optimisation de la composante matériau du tribosystème, l'acier inoxydable ferritique a subi un traitement thermique lui donnant une microstructure ferrito-martensitique. Cette nouvelle microstructure a ainsi été testée selon les protocoles établis dans les Chapitre I et Chapitre II. Le Chapitre III a ainsi traité de l'effet de la microstructure sur la tenue à la tribocorrosion en fonction du pouvoir oxydant du milieu, simulé par le potentiostat, et en fonction des effets croisés de l'acidité du milieu et du temps de latence en potentiel libre.

Même si les évolutions des différentes composantes de l'usure sont identiques dans les domaines cathodique et passif, le biphasage permet un léger gain de résistance à la tribocorrosion grâce à une réduction de l'U.A.E. de par la présence d'une phase dure. En

particulier, l'effet délétère du film passif sur les propriétés mécaniques de la surface (U.A.E.) est alors réduit. A l'inverse, dans le cas d'une dissolution généralisée, la microstructure biphasée s'use davantage car le renfort martensitique, ayant une teneur en chrome plus faible que la matrice ferritique, est dissout préférentiellement.

En potentiel libre, la différence de teneur en Cr entre la ferrite et la martensite du matériau biphasé engendre un couplage galvanique entre les phases. Ce dernier augmente la cinétique de recouvrement de la surface par le film passif, mais ne modifie pas celle de sa croissance. Par conséquent, la microstructure n'intervient pas sur le volume d'U.A.E.. En milieu neutre, les deux microstructures présentent la même aptitude à la passivation ce qui se traduit par des volumes d'E.A.U. identiques. En revanche, en milieu acide, le FM présente une activité électrochimique supérieure, résultant en une augmentation de l'E.A.U.. Cependant, la part de cette contribution à l'usure totale étant marginale, l'effet de la microstructure apparaît globalement négligeable sur la tenue à la tribocorrosion dans les conditions étudiées.

Ainsi, parmi les paramètres expérimentaux étudiés dans ce manuscrit, le caractère oxydant et l'acidité du milieu dans lequel s'opère le frottement sont capitaux car ils déterminent la présence ou les propriétés du film passif et/ou du 3^{ème} corps dans le contact. L'effet du temps de latence sur la tenue à la tribocorrosion ne se manifeste que quand il entraîne une modification du film passif susceptible de changer son influence sur les propriétés mécaniques de la surface.

En se basant sur le volume d'usure totale, l'effet du biphasage est bénéfique lorsque le frottement se déroule sous potentiels imposés cathodiques ou passifs. Par contre, il n'a pas d'effet lorsque le frottement se déroule sous potentiel libre dans les conditions étudiées. Enfin, le biphasage devient délétère pour la tenue à la tribocorrosion lorsque le matériau est maintenu potentiostatiquement dans le domaine de dissolution anodique.

Le travail réalisé dans cette thèse met en avant deux domaines qu'il serait intéressant d'approfondir. Le premier serait lié à la réactivité du film passif à l'échelle locale, le second, à la poursuite de l'étude de l'effet de la microstructure sur les différentes composantes de l'usure.

Les essais réalisés sous potentiel libre en milieu neutre, et surtout en milieu basique, ont mis en évidence des zones de dépôt de produits de corrosion issus du frottement. Il pourrait être intéressant d'approfondir les mécanismes de couplage galvanique ayant lieu dans la trace d'usure mais également à son pourtour. Ceci permettrait de mieux définir les évolutions de pH locales liées à la géométrie de la trace d'usure et du pion. Pour ce faire, il faudrait procéder en s'inspirant du travail de Jemmely sur la simulation d'un transitoire de courant

basée sur les activations et repassivations successives de chaque portion de la trace d'usure au cours du frottement [38]. De même, les résultats obtenus sur l'analyse des constantes de temps de repassivation en fonction du milieu et/ou du temps de latence suggèrent qu'il existe une relation entre la structure/composition du film passif et les différentes composantes de la synergie. Il conviendrait alors d'analyser par des techniques de surface, telles que l'XPS ou le μ -Raman, ces films passifs pour différents états de maturité afin de les faire correspondre aux différents stades de la repassivation.

D'un point de vue microstructural, il pourrait être intéressant de faire varier le taux de martensite (ou de phase dure), toujours à composition chimique globale identique, pour confirmer la diminution de l'U.A.E. observée en augmentant le taux de phase dure de 0 à 30%. Par exemple, un taux intermédiaire de 15% de phase dure permettrait d'étudier le caractère linéaire de cette diminution. De même, il faudrait vérifier si cette tendance se maintient pour un taux supérieur à 30%, voire supérieur au taux de percolation de la phase dure, ou si l'atteinte d'un tel taux est délétère pour la tenue à la tribocorrosion.

Références bibliographiques

- [1] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3913–3929.
- [2] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril, Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact, *Wear* 256 (2004) 517–524.
- [3] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, Triboelectrochemical investigation of the friction and wear behaviour of TiN coatings in a neutral solution, *Tribology International* 34 (2001) 599–608.
- [4] D. Landolt, Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 3121–3127.
- [5] S. Mischler, Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation, *Tribology International* 41 (2008) 573–583.
- [6] L. Benea, P. Ponthiaux, F. Wenger, J. Galland, D. Hertz, J.. Malo, Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear, *Wear* 256 (2004) 948–953.
- [7] K.L. Dahm, Direct observation of the interface during sliding tribo-corrosion, *Tribology International* 40 (2007) 1561–1567.
- [8] N. Espallargas, S. Mischler, Tribocorrosion behaviour of overlay welded Ni–Cr 625 alloy in sulphuric and nitric acids: Electrochemical and chemical effects, *Tribology International* 43 (2010) 1209–1217.
- [9] M. Favero, P. Stadelmann, S. Mischler, Effect of the applied potential of the near surface microstructure of a 316L steel submitted to tribocorrosion in sulfuric acid, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 3175–3183.
- [10] S. Guadalupe Maldonado, S. Mischler, M. Cantoni, W.-J. Chitty, C. Falcand, D. Hertz, Mechanical and chemical mechanisms in the tribocorrosion of a Stellite type alloy, *Wear* (n.d.).
- [11] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions, *Tribology International* 32 (1999) 295–303.
- [12] M. Lgried, T. Liskiewicz, A. Neville, Electrochemical investigation of corrosion and wear interactions under fretting conditions, *Wear* 282–283 (2012) 52–58.
- [13] S. Mischler, A. Spiegel, D. Landolt, The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems, *Wear* 225–229, Part 2 (1999) 1078–1087.
- [14] Y. Sun, E. Haruman, Effect of electrochemical potential on tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized 316L stainless steel in 1 M H₂SO₄ solution, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 4280–4290.
- [15] Y. Sun, E. Haruman, Tribocorrosion behaviour of low temperature plasma carburised 316L stainless steel in 0.5 M NaCl solution, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 4131–4140.
- [16] Y. Sun, V. Rana, Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 138–147.
- [17] A.C. Vieira, L.A. Rocha, N. Papageorgiou, S. Mischler, Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl and in NaNO₃ solutions, *Corrosion Science* 54 (2012) 26–35.
- [18] C.B. von der Ohe, R. Johnsen, N. Espallargas, Multi-degradation behavior of austenitic and super duplex stainless steel – The effect of 4-point static and cyclic bending applied to a simulated seawater tribocorrosion system, *Wear* 288 (2012) 39–53.
- [19] S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer, Methods of measuring wear-corrosion synergism, *Wear* 181–183, Part 2 (1995) 476–484.
- [20] J. Chen, F. Yan, Tribocorrosion behaviors of Ti–6Al–4V and Monel K500 alloys sliding against 316 stainless steel in artificial seawater, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 1356–1365.

- [21] Y. Huang, X. Jiang, S. Li, Pure mechanical wear loss measurement in corrosive wear, *Bulletin of Materials Science* 23 (2000) 539–542.
- [22] A. Iwabuchi, J.W. Lee, M. Uchida, Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution, *Wear* 263 (2007) 492–500.
- [23] W. Schumacher, Service validation of corrosive wear synergy, *Wear* 251 (2001) 1279–1283.
- [24] J.R. Goldberg, J.L. Gilbert, Electrochemical response of CoCrMo to high-speed fracture of its metal oxide using an electrochemical scratch test method, *Journal of Biomedical Materials Research* 37 (1997) 421–431.
- [25] X.Y. Wang, D.Y. Li, Application of an electrochemical scratch technique to evaluate contributions of mechanical and electrochemical attacks to corrosive wear of materials, *Wear* 259 (2005) 1490–1496.
- [26] P. Henry, J. Takadoum, P. Berçot, Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA6V4 alloy in H₂SO₄ media, *Corrosion Science* 51 (2009) 1308–1314.
- [27] X. Jiang, S. Li, C. Duan, M. Li, A study of the corrosive wear of Ti-6Al-4V in acidic medium, *Wear* 129 (1989) 293–301.
- [28] S. Tao, D.Y. Li, Investigation of corrosion–wear synergistic attack on nanocrystalline Cu deposits, *Wear* 263 (2007) 363–370.
- [29] L. Shizhuo, J. Xiaoxia, B. Hongyun, L. Shu, Effect of environmental embrittlement on wear resistance of alloys in corrosive wear, *Wear* 225–229, Part 2 (1999) 1025–1030.
- [30] S. Akonko, D.Y. Li, M. Ziomek-Moroz, Effects of cathodic protection on corrosive wear of 304 stainless steel, *Tribology Letters* 18 (2005) 405–410.
- [31] Mechanical Testing and Evaluation, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [32] APERAM, Offre inox ferritique KARA: nuances K30-K30D, <http://www.aperam.com/precision/uploads/media/K30.pdf> (2013).
- [33] A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.-P. Celis, Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution, *Wear* 261 (2006) 987–993.
- [34] A. Berradja, D. Déforge, R.P. Nogueira, P. Ponthiaux, F. Wenger, J.-P. Celis, An electrochemical noise study of tribocorrosion processes of AISI 304 L in Cl⁻ and SO₄²⁻ media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 3184–3192.
- [35] A. Bidiville, M. Favero, P. Stadelmann, S. Mischler, Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems, *Wear* 263 (2007) 207–217.
- [36] I. García, D. Drees, J.-P. Celis, Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area, *Wear* 249 (2001) 452–460.
- [37] P. Henry, J. Takadoum, P. Berçot, Depassivation of some metals by sliding friction, *Corrosion Science* 53 (2011) 320–328.
- [38] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion, *Wear* 237 (2000) 63–76.
- [39] X.-C. Lu, K. Shi, S.-Z. Li, X.-X. Jiang, Effects of surface deformation on corrosive wear of stainless steel in sulfuric acid solution, *Wear* 225–229, Part 1 (1999) 537–543.
- [40] F. Martin, C. García, Y. Blanco, M.L. Aparicio, Tribocorrosion behaviour of powder metallurgy duplex stainless steels sintered in nitrogen, *Tribology International* 57 (2013) 76–85.
- [41] S. Mischler, P. Ponthiaux, A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid, *Wear* 248 (2001) 211–225.
- [42] M. Moine, N. Mary, B. Normand, L. Peguet, A. Gaugain, H.N. Evin, Tribo electrochemical behavior of ferrite and ferrite–martensite stainless steels in chloride and sulfate media, *Wear* 292–293 (2012) 41–48.
- [43] N. Papageorgiou, S. Mischler, Electrochemical Simulation of the Current and Potential Response in Sliding Tribocorrosion, *Tribol. Lett.* 48 (2012) 271–283.
- [44] N. Papageorgiou, The relevance of cathode kinetics to the interpretation of triboelectrochemical corrosion, *Tribology International* 66 (2013) 60–71.

- [45] J. Perret, E. Boehm-Courjault, M. Cantoni, S. Mischler, A. Beaudouin, W. Chitty, J.-P. Vernot, EBSD, SEM and FIB characterisation of subsurface deformation during tribocorrosion of stainless steel in sulphuric acid, *Wear* 269 (2010) 383–393.
- [46] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.-P. Celis, Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes, *Wear* 256 (2004) 459–468.
- [47] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt, The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid, *Wear* 255 (2003) 466–475.
- [48] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt, The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control, *Corrosion Science* 45 (2003) 625–640.
- [49] J. Takadoum, The influence of potential on the tribocorrosion of nickel and iron in sulfuric acid solution, *Corrosion Science* 38 (1996) 643–654.
- [50] P.-Q. Wu, J.-P. Celis, Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion–wear in sliding contacts, *Wear* 256 (2004) 480–490.
- [51] N. Diomidis, J.-P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion–wear components and effect of contact area, *Wear* 269 (2010) 93–103.
- [52] R.C.C. Silva, R.P. Nogueira, I.N. Bastos, Tribocorrosion of UNS S32750 in chloride medium: Effect of the load level, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8839–8845.
- [53] M. Keddou, P. Ponthiaux, V. Vivier, Tribo-electrochemical impedance: A new technique for mechanistic study in tribocorrosion, *Electrochimica Acta* (n.d.).
- [54] T. Yamamoto, K. Fushimi, M. Seo, S. Tsuru, T. Adachi, H. Habazaki, Depassivation–repassivation behavior of type-316L stainless steel in NaCl solution investigated by the micro-indentation, *Corrosion Science* 51 (2009) 1545–1553.
- [55] A. Stachowiak, W. Zwierycki, Tribocorrosion modeling of stainless steel in a sliding pair of pin-on-plate type, *Tribology International* 44 (2011) 1216–1224.
- [56] UMICORE, Umicore présente ses matériaux : alumine, zircone, mullite, nitrure de silicium, carbure de silicium, [Http://www.degussit.fr/materiaux.php](http://www.degussit.fr/materiaux.php) (2013).
- [57] FRIATEC, Data Sheet DEGUSSIT - AL23, <http://engineeredceramics.friatecna.net/Asset/AL23.pdf> (2013).
- [58] X.Y. Wang, D.Y. Li, Mechanical, electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel, *Wear* 255 (2003) 836–845.
- [59] H.S. Isaacs, Y. Ishikawa, Current and Potential Transients during Localized Corrosion of Stainless Steel, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1288–1293.
- [60] R. Oltra, G.M. Indriani, R. Roberge, Effect of Electrical Transient Coupling Phenomena on the Initiation of Pits by a Pulsed Laser, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 343–347.
- [61] W.J. Tobler, S. Virtanen, Effect of Mo species on metastable pitting of Fe18Cr alloys—A current transient analysis, *Corrosion Science* 48 (2006) 1585–1607.
- [62] G. Berthomé, B. Malki, B. Baroux, Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, *Corrosion Science* 48 (2006) 2432–2441.
- [63] S. Piazza, M. Sperandio, C. Sunseri, F. Di Quarto, Photoelectrochemical investigation of passive layers formed on Fe in different electrolytic solutions, *Corrosion Science* 46 (2004) 831–851.
- [64] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for chromium at 25–300 °C, *Corrosion Science* 39 (1997) 43–57.
- [65] Y. Sun, Tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 228, Supplement 1 (2013) S342–S348.
- [66] F. Martin, C. García, Y. Blanco, M.L. Aparicio, Tribocorrosion behaviour of powder metallurgy duplex stainless steels sintered in nitrogen, *Tribology International* 57 (2013) 76–85.
- [67] I. Olefjord, L. Wegrelius, Surface analysis of passive state, *Corrosion Science* 31 (1990) 89–98.

- [68] M. Godet, The third-body approach: A mechanical view of wear, *Wear* 100 (1984) 437–452.
- [69] M. Godet, Y. Berthier, J. Lancaster, L. Vincent, Wear modelling: Using fundamental understanding or practical experience?, *Wear* 149 (1991) 325–340.
- [70] J. Qu, J.J. Truhan, An efficient method for accurately determining wear volumes of sliders with non-flat wear scars and compound curvatures, *Wear* 261 (2006) 848–855.
- [71] P.L. Wong, P. Huang, Y. Meng, The Effect of the Electric Double Layer on a Very Thin Water Lubricating Film, *Tribology Letters* 14 (2003) 197–203.
- [72] J. Geringer, B. Normand, C. Alemany-Dumont, R. Diemiaszonek, Assessing the tribocorrosion behaviour of Cu and Al by electrochemical impedance spectroscopy, *Tribology International* 43 (2010) 1991–1999.
- [73] P.A. Christensen, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1993.
- [74] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1997.
- [75] C.-O. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093–1104.
- [76] D.H. Buckley, *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*, Elsevier Science Ltd, 1981.
- [77] R. Roscoe, The plastic deformation of cadmium single crystals, *Philosophical Magazine* 21 (1926) 399–406.
- [78] J.X. Li, W.Y. Chu, Y.B. Wang, L.J. Qiao, In situ TEM study of stress corrosion cracking of austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 45 (2003) 1355–1365.
- [79] C.-O.A. Olsson, M. Stemp, Modelling the transient current from two rubbing electrode configurations: insulating pin on metal substrate and metal pin on insulating substrate, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2145–2154.
- [80] R. Oltra, G.M. Indrianjafy, M. Keddami, H. Takenouti, Laser depassivation of a channel flow double-electrode: A new technique in repassivation studies, *Corrosion Science* 35 (1993) 827–832.
- [81] K.A. Yeom, E.A. Cho, H.S. Kwon, J.J. Kim, Predicting SCC Susceptibility of Austenitic Stainless Steel by Rapid Scratching Electrode Technique, *Materials Science Forum* 289-292 (1998) 969–978.
- [82] E.-A. Cho, C.-K. Kim, J.-S. Kim, H.-S. Kwon, Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1933–1942.
- [83] G.T. Burstein, P.I. Marshall, Growth of passivating films on scratched 304L stainless steel in alkaline solution, *Corrosion Science* 23 (1983) 125–137.
- [84] I. García, A. Ramil, J.P. Celis, A mild oxidation model valid for discontinuous contacts in sliding wear tests: role of contact frequency, *Wear* 254 (2003) 429–440.
- [85] T.F.J. Quinn, Role of oxidation in the mild wear of steel, *British Journal of Applied Physics* 13 (1962) 33–37.
- [86] T.F.J. Quinn, Oxidational wear modelling: I, *Wear* 153 (1992) 179–200.
- [87] T.F.J. Quinn, Oxidational wear modelling: Part II. The general theory of oxidational wear, *Wear* 175 (1994) 199–208.
- [88] T.F.J. Quinn, Oxidational wear modelling Part III. The effects of speed and elevated temperatures, *Wear* 216 (1998) 262–275.
- [89] E. Lemaire, M. Le Calvar, Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors, *Wear* 249 (2001) 338–344.
- [90] D. Kaczorowski, J.P. Vernot, Wear problems in nuclear industry, *Tribology International* 39 (2006) 1286–1293.
- [91] B. Reynier, C. Phalippou, P. Riberty, J. Sornin, Influence of a periodic latency time on the impact/sliding wear damage of two PWR control rods and guide cards specimens, *Wear* 259 (2005) 1314–1323.

- [92] D.H. Lister, R.D. Davidson, E. McAlpine, The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water, *Corrosion Science* 27 (1987) 113–140.
- [93] B. Stellwag, The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water, *Corrosion Science* 40 (1998) 337–370.
- [94] D. Kaczorowski, P. Combrade, J.P. Vernet, A. Beaudouin, C. Crenn, Water chemistry effect on the wear of stainless steel in nuclear power plant, *Tribology International* 39 (2006) 1503–1508.
- [95] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution, *Wear* 256 (2004) 963–972.
- [96] H. Uhlig, Mechanism of Fretting Corrosion, *J. Appl. Mech.-Trans. ASME* 21 (1954) 401–407.
- [97] B. Normand, A. Pierre, J. Pagetti, Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputter-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M H₂SO₄ solution, *Corrosion Science* 37 (1995) 1537–1549.
- [98] D.D. Macdonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1761–1772.
- [99] P. Keller, H.-H. Strehblow, XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 46 (2004) 1939–1952.
- [100] V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1182–1200.
- [101] M.J. Carmezim, A.M. Simões, M.F. Montemor, M.D. Cunha Belo, Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 47 (2005) 581–591.
- [102] O. Lavigne, C. Alemany-Dumont, B. Normand, P. Delichère, A. Descamps, Cerium insertion in 316L passive film: Effect on conductivity and corrosion resistance performances of metallic bipolar plates for PEM fuel cell application, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1870–1877.
- [103] O. Lavigne, C. Alemany-Dumont, B. Normand, M.H. Berger, C. Duhamel, P. Delichère, The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers, *Corrosion Science* 53 (2011) 2087–2096.
- [104] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, *Corrosion Science* 13 (1973) 471–489.
- [105] S. Haupt, H.-H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on FeCr alloys in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 37 (1995) 43–54.
- [106] F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt, Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti–6Al–4V alloy in neutral NaCl solution, *Surface and Coatings Technology* 145 (2001) 121–131.
- [107] H.S. Isaacs, “A stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair of iron”: by M. Hashimoto, S. Miyajima and T. Murata (pp 885–904, Vol. 33, No. 6, 1992), *Corrosion Science* 34 (1993) 525–528.
- [108] N. Sato, An overview on the passivity of metals, *Corrosion Science* 31 (1990) 1–19.
- [109] V.I. Pokhmurs'kyi, V.M. Dovhunya, Tribocorrosion of stainless steels (Review), *Mater Sci* 46 (2010) 87–96.
- [110] A.-E. Jiménez, M.-D. Bermúdez, Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium–steel lubrication, *Wear* 265 (2008) 787–798.
- [111] S.D.A. Lawes, S.V. Hainsworth, P. Blake, K.S. Ryder, A.P. Abbott, Lubrication of Steel/Steel Contacts by Choline Chloride Ionic Liquids, *Tribol Lett* 37 (2010) 103–110.
- [112] J.L. Viesca, A. García, A.H. Battez, R. González, R. Monge, A. Fernández-González, M. Hadfield, FAP– Anion Ionic Liquids Used in the Lubrication of a Steel–Steel Contact, *Tribol Lett* 52 (2013) 431–437.

- [113] Y. Xia, S. Wang, F. Zhou, H. Wang, Y. Lin, T. Xu, Tribological properties of plasma nitrided stainless steel against SAE52100 steel under ionic liquid lubrication condition, *Tribology International* 39 (2006) 635–640.
- [114] X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism, *Wear* 261 (2006) 1174–1179.
- [115] G.T. Burstein, P.I. Marshall, The coupled kinetics of film growth and dissolution of stainless steel repassivating in acid solutions, *Corrosion Science* 24 (1984) 449–462.
- [116] P.I. Marshall, G.T. Burstein, The effects of pH on the repassivation of 304L stainless steel, *Corrosion Science* 23 (1983) 1219–1228.
- [117] J.F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, *Journal of Applied Physics* 24 (1953) 981–988.
- [118] J.F. Archard, W. Hirst, The Wear of Metals under Unlubricated Conditions, *Proc. R. Soc. Lond. A* 236 (1956) 397–410.
- [119] O.P. Modi, P. Pandit, D.P. Mondal, B.K. Prasad, A.H. Yegneswaran, A. Chrysanthou, High-stress abrasive wear response of 0.2% carbon dual phase steel: Effects of microstructural features and experimental conditions, *Materials Science and Engineering: A* 458 (2007) 303–311.
- [120] V. Abouei, H. Saghaian, S. Kheirandish, Dry Sliding Oxidative Wear in Plain Carbon Dual Phase Steel, *Journal of Iron and Steel Research, International* 14 (2007) 43–48.
- [121] H. Saghaian, S. Kheirandish, Correlating microstructural features with wear resistance of dual phase steel, *Materials Letters* 61 (2007) 3059–3063.
- [122] A.K. Jha, B.K. Prasad, O.P. Modi, S. Das, A.H. Yegneswaran, Correlating microstructural features and mechanical properties with abrasion resistance of a high strength low alloy steel, *Wear* 254 (2003) 120–128.
- [123] X. Xu, W. Xu, F.H. Ederveen, S. van der Zwaag, Design of low hardness abrasion resistant steels, *Wear* 301 (2013) 89–93.
- [124] M. Aksoy, M.B. Karamiş, E. Evin, An evaluation of the wear behaviour of a dual-phase low-carbon steel, *Wear* 193 (1996) 248–252.
- [125] A. Bayram, A. Uguz, M. Ula, Effects of Microstructure and Notches on the Mechanical Properties of Dual-Phase Steels, *Materials Characterization* 43 (1999) 259–269.
- [126] S.S. Tavares, P. Pedroza, J. Teodósio, T. Gurova, Mechanical properties of a quenched and tempered dual phase steel, *Scripta Materialia* 40 (1999) 887–892.
- [127] Y. Tomita, Effect of morphology of second-phase martensite on tensile properties of Fe-0.1C dual phase steels, *Journal of Materials Science* 25 (1990) 5179–5184.
- [128] P.-J. Cunat, Aciers inoxydables Critères de choix et structure, *Techniques de L'ingénieur M4540* (2000).
- [129] V. Vignal, N. Mary, P. Ponthiaux, F. Wenger, Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels, *Wear* 261 (2006) 947–953.
- [130] D. Kempf, V. Vignal, N. Martin, S. Virtanen, Relationships between strain, microstructure and oxide growth at the nano- and microscale, *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 43–50.
- [131] M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir, D. Raabe, Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD, *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010) 2738–2746.
- [132] U. Liedl, S. Taint, E.A. Werner, An unexpected feature of the stress–strain diagram of dual-phase steel, *Computational Materials Science* 25 (2002) 122–128.
- [133] Z. Jiang, Z. Guan, J. Lian, Effects of microstructural variables on the deformation behaviour of dual-phase steel, *Materials Science and Engineering: A* 190 (1995) 55–64.
- [134] J. Donovan, Accelerated Evolution of Hydrogen from Metals During Plastic-Deformation, *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 7 (1976) 1677–1683.

- [135] D. Pérez Escobar, L. Duprez, A. Atrens, K. Verbeken, Influence of experimental parameters on thermal desorption spectroscopy measurements during evaluation of hydrogen trapping, *Journal of Nuclear Materials* (n.d.).
- [136] E. Herms, J.. Olive, M. Puiggali, Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* 272 (1999) 279–283.
- [137] S.M. Kim, Y.S. Chun, S.Y. Won, Y.H. Kim, C.S. Lee, Hydrogen Embrittlement Behavior of 430 and 445NF Ferritic Stainless Steels, *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.* 44A (2013) 1331–1339.
- [138] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering: A* 176 (1994) 191–202.
- [139] P. Sofronis, Y. Liang, N. Aravas, Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys, *European Journal of Mechanics - A/Solids* 20 (2001) 857–872.
- [140] V. Vignal, O. Delrue, O. Heintz, J. Peultier, Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7118–7125.
- [141] V. Vignal, D. Ba, H. Zhang, F. Herbst, S. Le Manchet, Influence of the grain orientation spread on the pitting corrosion resistance of duplex stainless steels using electron backscatter diffraction and critical pitting temperature test at the microscale, *Corrosion Science* 68 (2013) 275–278.
- [142] L. Ponto, M. Datta, D. Landolt, Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes, *Surface and Coatings Technology* 30 (1987) 265–276.
- [143] A. Emge, S. Karthikeyan, D.A. Rigney, The effects of sliding velocity and sliding time on nanocrystalline tribolayer development and properties in copper, *Wear* 267 (2009) 562–567.
- [144] S.S. Rajahram, T.J. Harvey, J.C. Walker, S.C. Wang, R.J.K. Wood, Investigation of erosion–corrosion mechanisms of UNS S31603 using FIB and TEM, *Tribology International* 46 (2012) 161–173.

Annexe A. Calculs de Hertz

A.1 Hypothèses

Les hypothèses nécessaires à la théorie du contact selon Hertz sont :

- chaque solide est considéré comme homogène, isotrope et semi-infini
- les surfaces sont continues et non conformes (décrites localement par leurs rayons de courbure respectifs très différents)
- le contact est purement élastique
- pas de cisaillement à l'interface (frottement nul)
- les déformations sont petites

A.2 Calculs

Lorsqu'une sphère de rayon R est soumise à une force normale F_N sur un plan déformable, les surfaces entrent en contact sur une zone circulaire de rayon a (Eq. A-1).

$$a = \left(\frac{3 \times F_N \times R}{4 \times E^*} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. A-1}$$

Le module réduit E^* est calculé comme suit (Eq. A-2) où E_i et ν_i sont respectivement les modules d'Young et les coefficients de Poisson des deux corps constituant le contact.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad \text{Eq. A-2}$$

La profondeur d'indentation de la sphère par rapport au plan de la surface δ est obtenue par la relation Eq. A-3.

$$\delta = \pi \times \frac{a^2}{R} \quad \text{Eq. A-3}$$

L'aire de la zone de contact A est, dans le cas considéré, l'aire d'un disque de rayon a (Eq. A-4).

$$A = \pi \times a^2 \quad \text{Eq. A-4}$$

La pression moyenne de Hertz P_m s'exerçant sur la surface de contact s'obtient par la relation Eq. A-5.

$$P_m = \frac{F_N}{A} \quad \text{Eq. A-5}$$

La pression maximale de Hertz P_{max} , située à l'aplomb du centre de la sphère, est obtenue par la relation Eq. A-6.

$$P_{max} = \frac{3}{2} \times P_m \quad \text{Eq. A-6}$$

La contrainte de cisaillement maximale τ_{max} vaut (Eq. A-7) :

$$\tau_{max} = 0,31 \times P_{max} \quad \text{Eq. A-7}$$

Elle se situe sous la surface du matériau à une profondeur z (Eq. A-8).

$$z = 0,48 \times a \quad \text{Eq. A-8}$$

Annexe B. Calcul des volumes et des surfaces des traces d'usure

B.1 Considérations géométriques

La géométrie de la trace d'usure sur l'échantillon ductile par le pion en alumine, considéré comme indéformable dans les conditions expérimentales (voir partie I.2.2.2), est dépendant de la géométrie du pion. Ce dernier ayant son extrémité polie en forme de calotte sphérique (voir partie I.2.1.2), les volumes d'usure totale sont obtenus en modélisant la géométrie de la trace d'usure par l'association d'une portion de cylindre pour son centre et de deux portions de sphères pour ses extrémités [70].

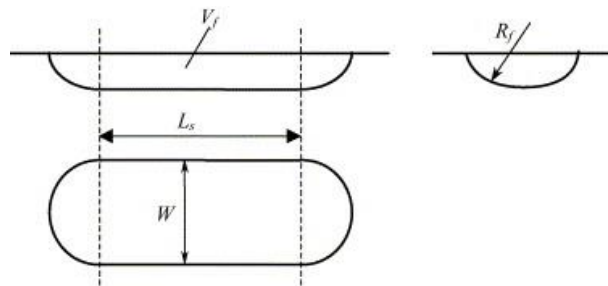


Figure B-1. Schématisation d'une trace d'usure formée par un indent sphérique en mouvement linéaire sur un échantillon plat [70].

Pour plus de simplicité, un schéma précise les différentes grandeurs physiques nécessaires aux calculs (Figure B-2).

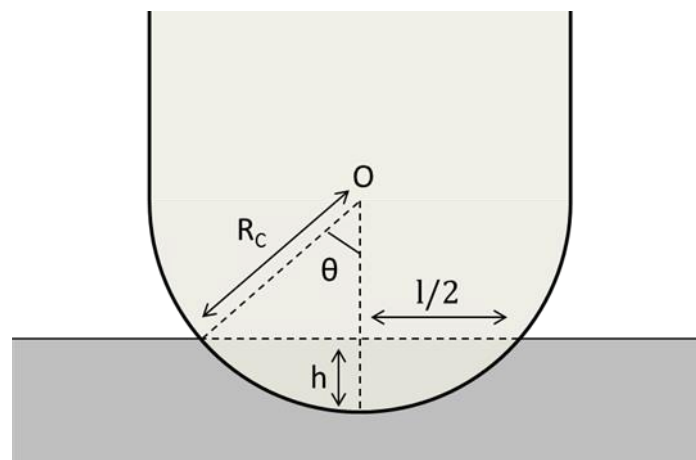


Figure B-2. Schématisation de la pénétration du pion en alumine dans l'échantillon.

Considérons donc l'indentation dans l'échantillon d'un pion disposant d'une extrémité en forme de calotte sphérique de rayon de courbure R_C . La largeur de cet indent l , est le diamètre du cercle d'intersection du cône de centre O et de demi-angle au centre θ avec le plan de la surface de l'échantillon. θ est obtenu par trigonométrie dans le triangle rectangle (Eq. B-1).

$$\theta = \text{Arcsin}\left(\frac{l}{2 \times R_C}\right) \quad \text{Eq. B-1}$$

Par suite, h la profondeur atteinte par l'indent est égale à (Eq. B-2) :

$$h = R_C \times [1 - \cos(\theta)] \quad \text{Eq. B-2}$$

B.2 Calcul du volume de la trace d'usure

La trace d'usure comporte une demi-calotte sphérique à chacune de ses extrémités car le pion possède une forme sphérique au niveau du contact. Le volume de l'ensemble de ces parties V_{cal} est calculé comme le volume d'une calotte sphérique délimitée par l'intersection à une hauteur h d'une sphère avec un plan orthogonal à son rayon R_C (Eq. B-3).

$$V_{cal} = \pi \times h^2 \times \left(R_C - \frac{h}{3}\right) \quad \text{Eq. B-3}$$

La surface de la portion de disque de centre O et de rayon R_C , délimitée par le plan de l'échantillon, S_{coupe} est obtenue par la relation Eq. B-4.

$$S_{coupe} = \frac{h}{6 \times l} \times (3 \times h^2 + 4 \times l^2) \quad \text{Eq. B-4}$$

Avec L , la longueur imposée de déplacement du tribomètre (correspondant à L_S sur la Figure B-1), le volume de la partie centrale de la trace d'usure V_{centr} est donc égal à (Eq. B-5) :

$$V_{centr} = S_{coupe} \times L \quad \text{Eq. B-5}$$

Ainsi le volume de la trace d'usure V_{trace} est de (Eq. B-6) :

$$V_{trace} = V_{cal} + V_{centr} \quad \text{Eq. B-6}$$

B.3 Calcul de la surface de la trace d'usure

La surface de la calotte sphérique S_{cal} est de (Eq. B-7) :

$$S_{cal} = 2 \times \pi \times R_C \times h \quad \text{Eq. B-7}$$

La longueur de l'arc de cercle associé à S_{coupe} , p est obtenue par la relation Eq. B-8.

$$p = 2 \times \theta \times R_C \quad \text{Eq. B-8}$$

La surface de la partie centrale de la trace d'usure S_{centr} est donc égale à (Eq. B-9) :

$$S_{centr} = p \times L \quad \text{Eq. B-9}$$

La surface de la trace d'usure S_{trace} vaut donc (Eq. B-10) :

$$S_{trace} = S_{cal} + S_{centr} \quad \text{Eq. B-10}$$

B.4 Détermination du rayon de courbure

Une fois l'essai terminé, la mesure de la trace d'usure par profilométrie fournit à la fois sa largeur l ainsi que l'aire de la section droite S_{coupe} par intégration de son profil. Ces valeurs sont prises perpendiculairement à la trace d'usure en son milieu et moyennées sur trois acquisitions au minimum. Les grandeurs l et S_{coupe} étant connues, un solveur est utilisé pour déterminer R_C à 0,1 mm près en minimisant l'écart entre les S_{coupe} expérimentaux et calculés. C'est donc ainsi que R_C est déterminé puis injecté dans les calculs de surface et de volume.

Dans le cas du suivi de l'usure par observation optique in-situ, la forme générale de la trace d'usure, et donc le rayon de courbure associé, est considéré constant au cours de l'essai.

Annexe C. Calcul de la capacité de double couche

C.1 Approximation

L'échantillon ayant subi une polarisation cathodique avant la stimulation à haute fréquence, le métal est nu, dépourvu de film passif. L'interface entre le métal et l'électrolyte, constitué uniquement par la double couche, peut donc être représentée par un circuit RC en parallèle (Figure C-1).

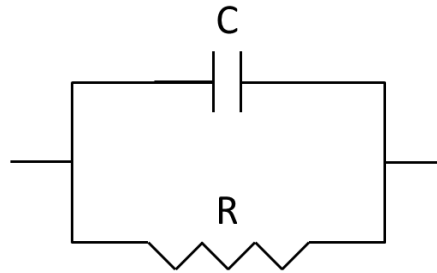


Figure C-1. Circuit équivalent modélisant l'interface matériau/électrolyte.

La sollicitation haute fréquence est réalisée avec une amplitude sinusoïdale de pulsation ω . Le formalisme complexe peut donc être utilisé pour étudier l'impédance du système. Avec les notations usuelles, R et $1/jC\omega$ représentent respectivement les impédances de la résistance et de la capacité de double couche, j étant le nombre complexe ($j^2 = -1$).

L'impédance globale du système Z est (Eq. C-1) :

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad \text{Eq. C-1}$$

Les parties réelle et imaginaire sont isolées (Eq. C-2) :

$$Z = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j \times \frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad \text{Eq. C-2}$$

La capacité s'obtient en considérant la partie imaginaire de l'impédance $Im(Z)$ (Eq. C-3).

$$Im(Z) = \frac{-1}{\frac{1}{R^2 C \omega} + C \omega} \quad \text{Eq. C-3}$$

Dans le cas d'une sollicitation haute fréquence, donc pour ω grand, $Im(Z)$ se simplifie (Eq. C-4) :

$$Im(Z) = \frac{-1}{C \omega} \quad \text{Eq. C-4}$$

La capacité de double couche C (en F) s'obtient grâce à Eq. C-5 où f est la fréquence de sollicitation (en Hz).

$$C = \frac{-1}{2 \times \pi \times f \times \text{Im}(Z)} \quad \text{Eq. C-5}$$

Afin de permettre des comparaisons entre différentes géométries d'échantillon, la valeur de C est bien souvent normalisée sur l'aire de l'échantillon au contact de l'électrolyte A (Eq. C-6) pour obtenir la capacité surfacique C_s (en F.cm⁻²).

$$C_s = \frac{C}{A} \quad \text{Eq. C-6}$$

C.2 En considérant la résistance de l'électrolyte

Un autre circuit équivalent aurait pu être considéré, prenant en compte la résistance R_0 de l'électrolyte. Le circuit équivalent est alors modifié avec l'ajout d'une résistance R_0 en série de l'interface modélisée par le circuit RC en parallèle (Figure C-2).

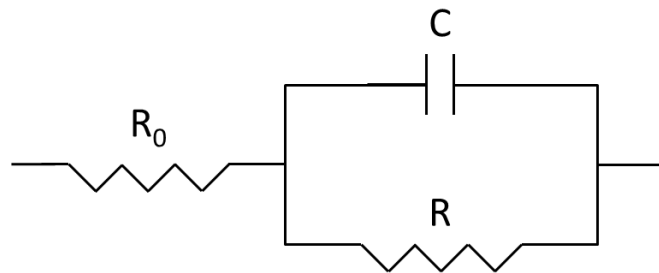


Figure C-2. Circuit équivalent modélisant l'interface matériau/électrolyte en considérant la résistance de la solution.

Cependant, la résistance R_0 étant un réel, le fait de la considérer ou non n'influe pas sur la partie imaginaire de l'impédance de l'ensemble. Ainsi l'expression obtenue de la capacité de double couche est rigoureusement la même dans les deux cas. Les calculs ont donc été détaillés précédemment dans le cas le plus simple, en ignorant la résistance de l'électrolyte.

Annexe D. Récapitulatif des résultats sous potentiel imposé

Tableau D–1. Coefficients de frottement (μ) ainsi que les volumes d'usure totaux (V_{tot}), d'usure accélérée par l'électrochimie ($V_{\text{U.A.E.}}$), d'électrochimie accélérée par l'usure ($V_{\text{E.A.U.}}$) et de dissolution (V_{diss}) pour l'acier inoxydable ferritique (F) et ferrito-martensitique (FM) en fonction du potentiel appliqué. La mention neg. signifie négligeable.

		Potentiel appliqué (V/MSE)	-1,200	-1,050	-0,950	-0,865	-0,710	-0,415	-0,050
F	μ		0,67 ± 0,06	0,57 ± 0,12	0,79 ± 0,07	0,84 ± 0,13	0,58 ± 0,05	0,65 ± 0,06	0,67 ± 0,12
	Volumes d'usure (10 ⁻³ .mm ³)	V_{tot}	25,7 ± 1,0	8,9 ± 0,4	20,7 ± 0,6	30,5 ± 1,8	36,0 ± 0,1	40,4 ± 4,5	38,3 ± 2,0
		$V_{\text{U.A.E.}}$	16,8 ± 1,4	--	11,8 ± 1,0	15,6 ± 1,3	24,8 ± 0,6	23,7 ± 5,2	20,6 ± 3,0
		$V_{\text{E.A.U.}}$	--	--	--	--	2,3 ± 0,1	7,8 ± 0,3	8,8 ± 0,6
		V_{diss}	--	--	--	6,0 ± 0,1	neg.	neg.	neg.
FM	μ		0,62 ± 0,03	0,48 ± 0,09	0,62 ± 0,06	0,72 ± 0,10	0,64 ± 0,07	0,72 ± 0,08	0,66 ± 0,07
	Volumes d'usure (10 ⁻³ .mm ³)	V_{tot}	17,6 ± 0,7	10,5 ± 0,5	20,0 ± 0,8	38,1 ± 2,2	32,3 ± 2,6	37,8 ± 4,7	33,3 ± 2,7
		$V_{\text{U.A.E.}}$	7,1 ± 1,2	--	9,5 ± 1,3	22,2 ± 1,6	19,5 ± 3,2	19,2 ± 5,4	14,5 ± 3,7
		$V_{\text{E.A.U.}}$	--	--	--	--	2,3 ± 0,1	8,1 ± 0,2	8,3 ± 0,5
		V_{diss}	--	--	--	5,4 ± 0,1	neg.	neg.	neg.

Annexe E. Observations de la surface et de la subsurface des deux microstructures sous potentiel imposé

La morphologie de la surface et les modifications microstructurales en subsurface sont observées par des techniques complémentaires. Alors que la morphologie de la surface est visualisée par MEB, l'EBSD permet de mettre en évidence la déformation et la recristallisation en subsurface. Quant au FIB, il permet de visualiser la subsurface de la trace d'usure à des positions bien définies, relativement à la surface usée.

E.1 MEB

E.1.1 Observation des échantillons

La morphologie des traces d'usure est observée par imagerie des électrons secondaires avec un MEB Supra 55VP de la société ZEISS. La tension d'accélération utilisée est de 20 kV pour les vues générales. Pour les grossissements supérieurs, elle est diminuée à 5 kV pour imager des électrons secondaires davantage issus de la proche surface.

E.1.2 Acquisitions

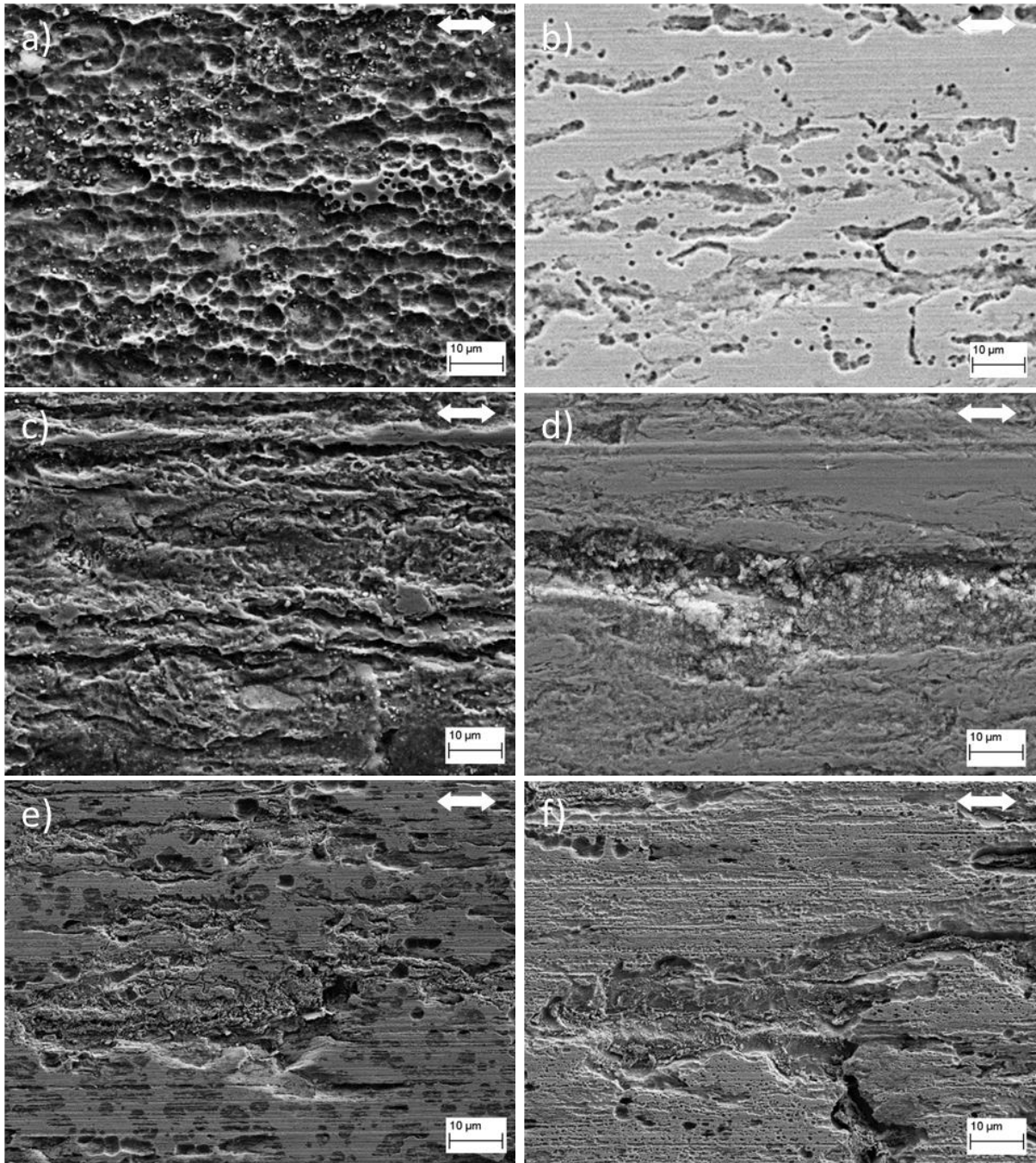


Figure E-1. Observations MEB du milieu de la trace d'usure après des essais effectués dans le domaine cathodique à -1,050 V/MSE pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM) ; à -1,200 V/MSE pour c) le F et d) le FM ; à -0,950 V/MSE pour e) le F et f) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

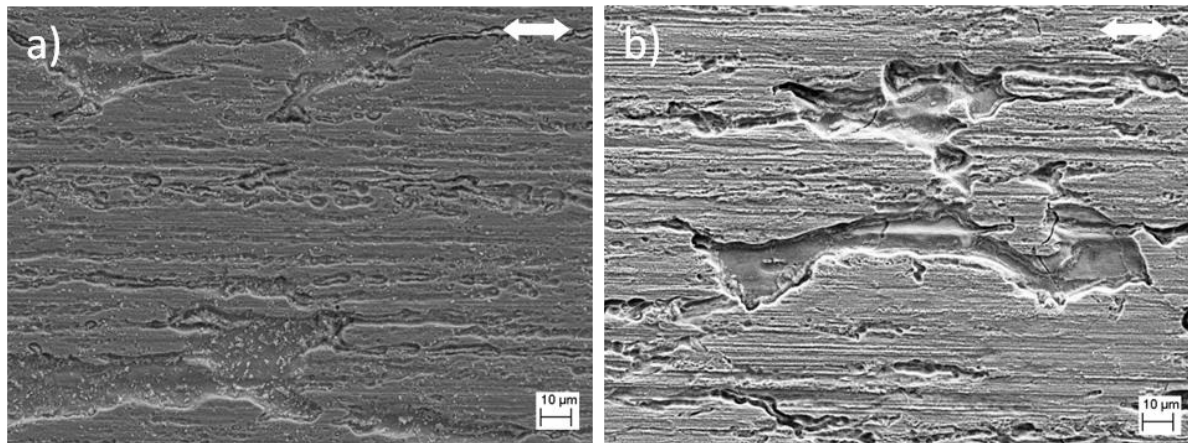


Figure E-2. Observations MEB après des essais effectués à $-0,865 \text{ V/MSE}$ au milieu de la trace d'usure pour a) le ferritique et b) le ferrito-martensitique. Les flèches indiquent la direction du frottement.

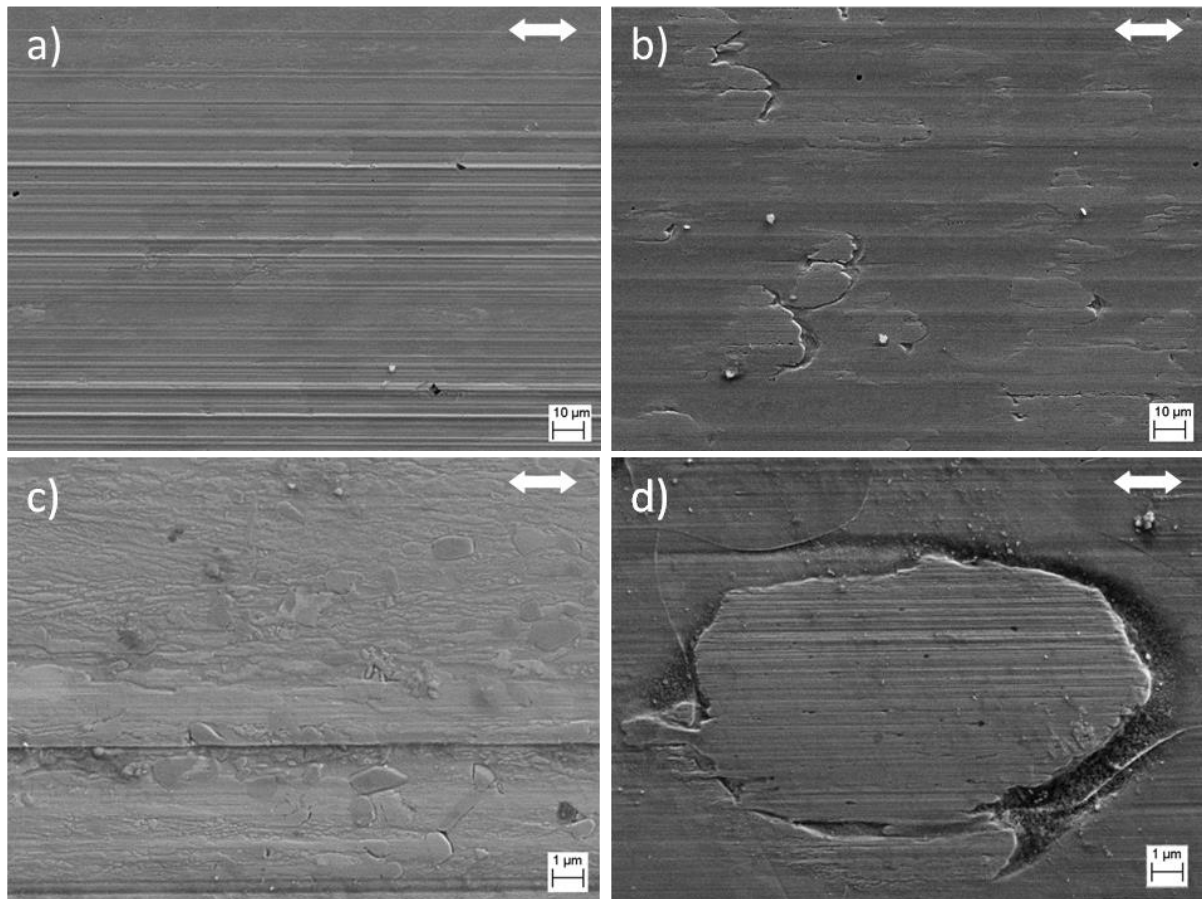


Figure E-3. Observations MEB du milieu de la trace d'usure après des essais effectués à $-0,710 \text{ V/MSE}$ pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM) ; détail de la surface pour c) le F et d) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

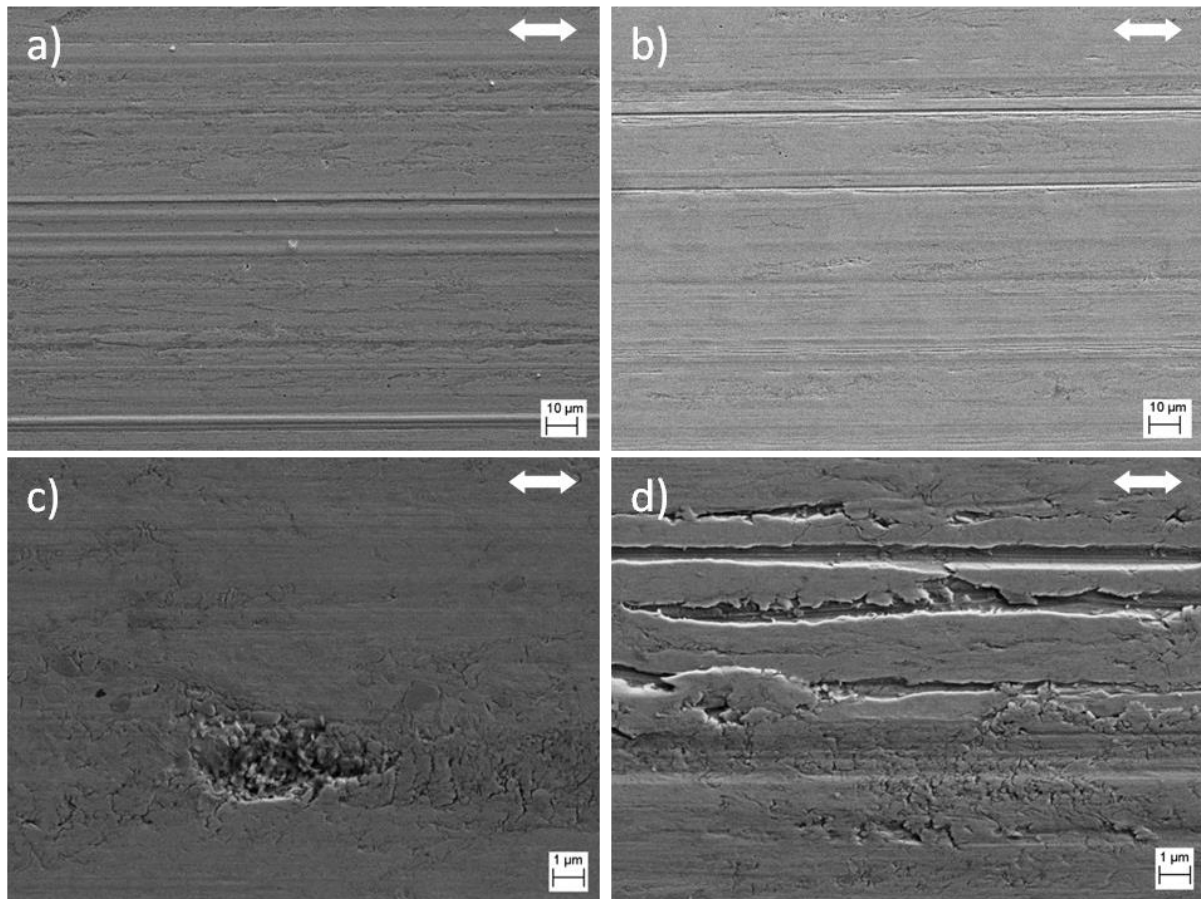


Figure E-4. Observations MEB du milieu de la trace d'usure après des essais effectués à $-0,050$ V/MSE pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM) ; détail de la surface pour c) le F et d) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

E.2 EBSD

Bien qu'apportant des informations précieuses, l'imagerie des électrons secondaires ne permet pas de connaître les transformations subies par le matériau sous la trace d'usure et donc de comprendre les mécanismes en jeu.

L'analyse des figures de diffraction des électrons rétrodiffusés (noté EBSD de l'acronyme anglais pour *Electron BackScatter Diffraction*) permet de déterminer la taille et l'orientation des grains ainsi que les désorientations locales sous la trace d'usure. Les observations sont effectuées sur les deux microstructures pour 4 potentiels, à savoir le minimum d'usure à $-1,050$ V/MSE, le domaine de dissolution anodique à $-0,865$ V/MSE et le plateau passif à $-0,710$ et $-0,050$ V/MSE.

E.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont découpés perpendiculairement au milieu de la trace d'usure avec une lame diamantée montée sur une scie de précision Isomet de la société BUEHLER. Ils sont ensuite enrobés dans une résine conductrice et sont tout d'abord polis au papier SiC avec des grades allant du 1200 au 4000 puis avec des pâtes diamantées de 3 puis 1 μm . Il faut alors veiller à ne pas arrondir le bord de la coupe de l'échantillon, ce qui n'est pas aisé. Une étape supplémentaire de polissage est effectuée à la silice colloïdale de diamètre 20 nm Mastermet2 de la société BUEHLER pendant 5 min. Enfin, une étape d'électropolissage est réalisée à 25 V pendant 10 s pour un échantillon de 1 cm^2 placé à 1 cm de la cathode dans un électrolyte constitué d'un mélange en masse de 65% d'acide phosphorique, 20% d'acide sulfurique et de 15% d'eau [142]. Cette dernière étape, nécessaire à l'obtention d'une diffraction satisfaisante et donc d'un taux d'indexation acceptable des cartes EBSD, provoque le déchaussement des carbures sur le F ainsi qu'une légère piqûration de la martensite sur le FM. Pour ce dernier matériau, la martensite résiste mieux à l'électropolissage que la ferrite et apparaît comme un relief positif sur les images MEB de post-acquisition.

E.2.2 Observation des échantillons

Les acquisitions sont réalisées avec le logiciel Aztec de la société OXFORD INSTRUMENTS. Elles sont effectuées sous une tension d'accélération de 20 kV selon deux étapes. La première consiste à repérer une zone d'intérêt sur la totalité de la subsurface de la trace d'usure, le pas d'acquisition étant alors relativement large à 0,5 ou 1 μm (non présenté dans ce manuscrit). La seconde utilise un pas de 20 nm pour résoudre les petits grains dans la zone d'intérêt.

E.2.3 Traitement des données

Le traitement des données est réalisé avec le logiciel Chanel Five de la société OXFORD INSTRUMENTS. Les résultats sont présentés en fonction de l'orientation cristallographique dans la représentation d'Euler et en termes de désorientation locale. Pour ces dernières cartes, le logiciel calcule la désorientation locale moyenne de chaque pixel vis à vis de ses 8 voisins directs (Figure E-5).

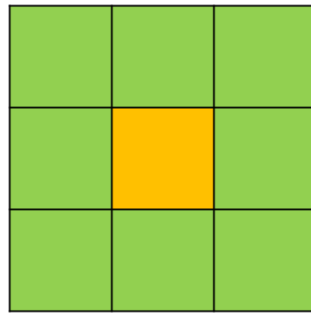


Figure E-5. Représentation schématique des pixels considérés pour le calcul de la désorientation locale.
L'analyse pour un pixel donné (en jaune) utilise l'orientation de chacun des pixels adjacents (en vert).

Un code couleur est ensuite attribué à chaque pixel analysé selon l'ampleur de sa désorientation locale moyenne (Figure E-6) pour constituer la carte de désorientation locale de proche en proche.



Figure E-6. Légende du code couleur des cartes EBSD en désorientation locale. Les bornes Min et Max correspondent respectivement à des valeurs de désorientation locale de 0° et de 1° ou plus.

Les cartes d'orientation cristallographique permettent de déterminer la profondeur sur laquelle le matériau a été recristallisé tandis que celles portant sur la désorientation locale mettent en évidence la profondeur écrouie, c'est-à-dire celle sur laquelle le matériau a été déformé plastiquement sans nécessairement conduire à sa recristallisation.

Lorsqu'une zone subsurfacique n'est pas indexée, à cause d'une mauvaise orientation locale de la surface par rapport au détecteur ou d'un écrouissage trop sévère, les lignes de Kikuchi ne sont plus indexables par le logiciel et les pixels analysés n'apportent pas d'information. Ils sont alors représentés dans une couleur vert citron sur les cartes EBSD. Ces zones sont alors considérées comme étant recristallisées et donc écrouies. Pour évaluer les profondeurs dans cette situation, la surface est reconstituée à partir de l'image de post acquisition obtenue par imagerie des électrons secondaires et est représentée par une courbe blanche sur les cartes EBSD.

Dans le cas du FM, la détermination de ces profondeurs ne s'effectue que pour la ferrite qui est la phase ductile et donc plus susceptible de subir des modifications microstructurales que la martensite. Dans le cas où les deux phases coexistent sur la carte EBSD, la ferrite est

considérée uniquement lorsqu'elle affleure à la surface, pour éviter de considérer la transmission de l'effort par la martensite (voir partie III.3.3.1).

De même, la martensite étant par nature une phase très écrouie et désorientée avec ses différentes lattes, elle ressort nettement sur les cartes de désorientation locale et peut se confondre avec la ferrite déformée par le frottement. Il faut donc délimiter les grains de martensite à partir de l'image de post acquisition obtenue par imagerie des électrons secondaires et de la carte d'orientation cristallographique, leurs contours étant surlignés en orange sur les cartes EBSD.

E.2.4 Acquisitions

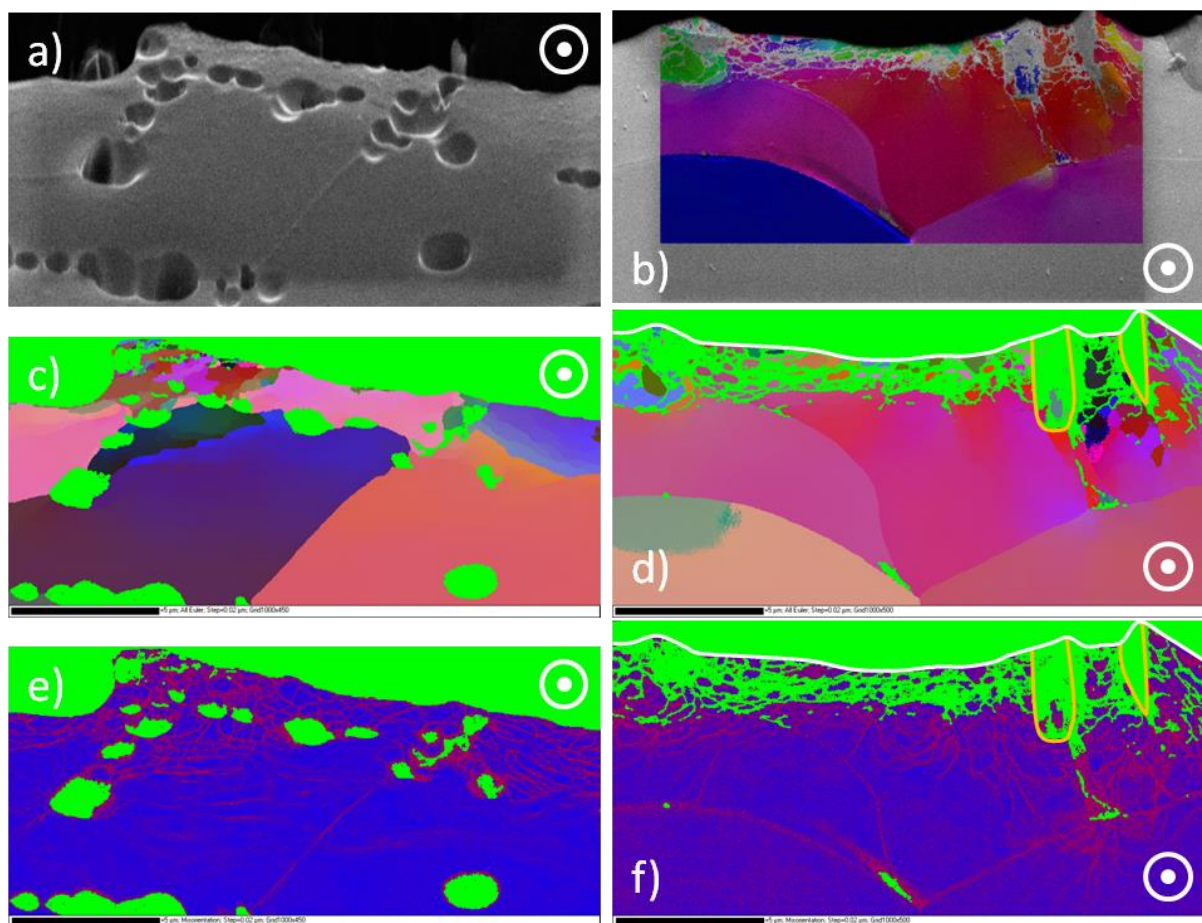


Figure E-7. Analyses EBSD pour les expériences réalisées à $-1,050$ V/MSE : images post acquisitions pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM), cartes d'orientations en représentation d'Euler pour c) le F et d) le FM, cartes de désorientation locale pour e) le F et f) le FM. La barre d'échelle représente $5\ \mu\text{m}$. La direction de frottement est indiquée par les flèches. Les échantillons étant électropolis, les carbures sont déchaussés de la matrice ferritique.

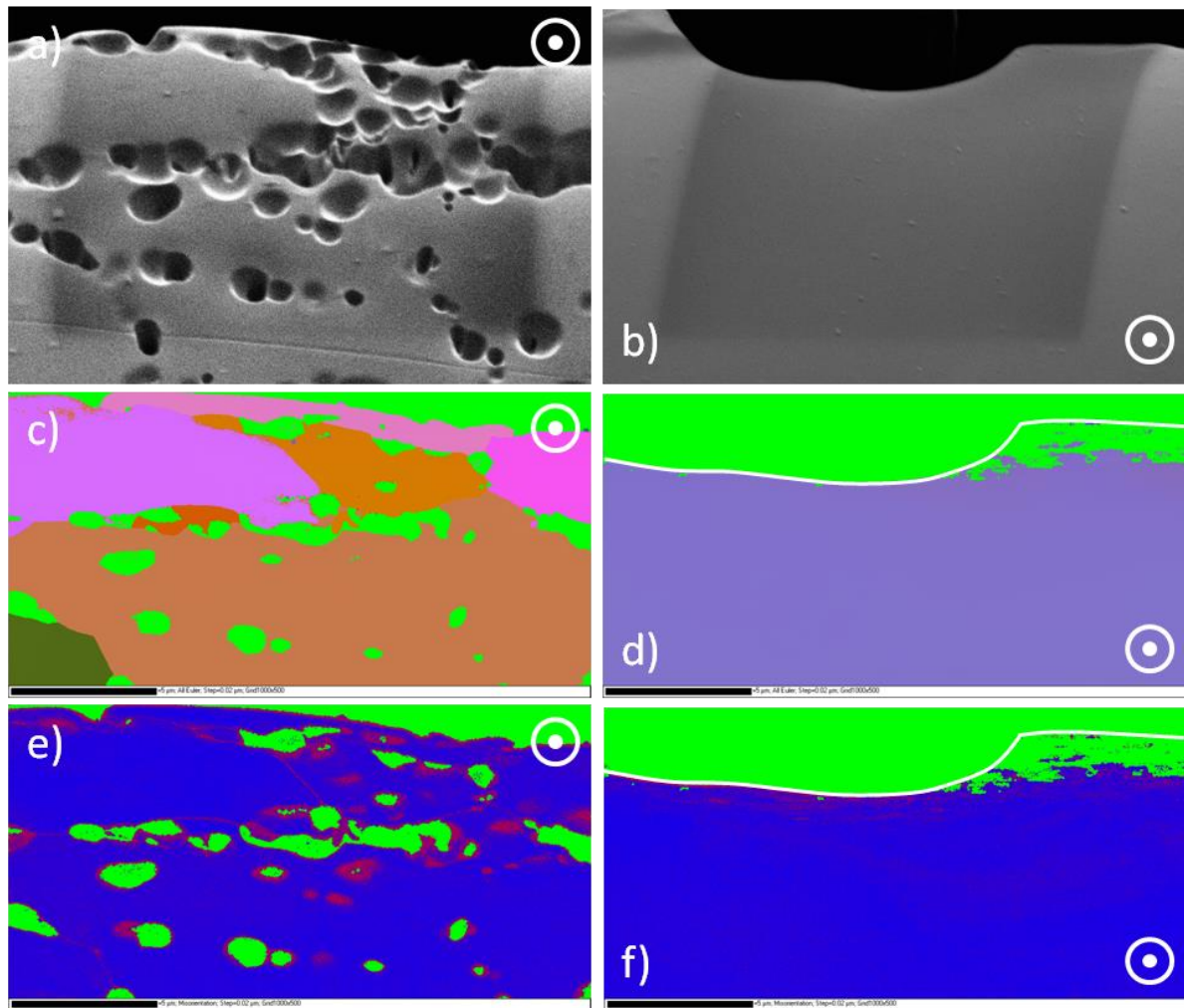


Figure E-8. Analyses EBSD pour les expériences réalisées à $-0,865 \text{ V/MSE}$: images post acquisitions pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM), cartes d'orientations en représentation d'Euler pour c) le F et d) le FM et cartes de désorientation locale pour e) le F et f) le FM. La barre d'échelle représente $5 \mu\text{m}$. La direction de frottement est indiquée par les flèches. Les échantillons étant électropolis, les carbures sont déchaussés de la matrice ferritique.

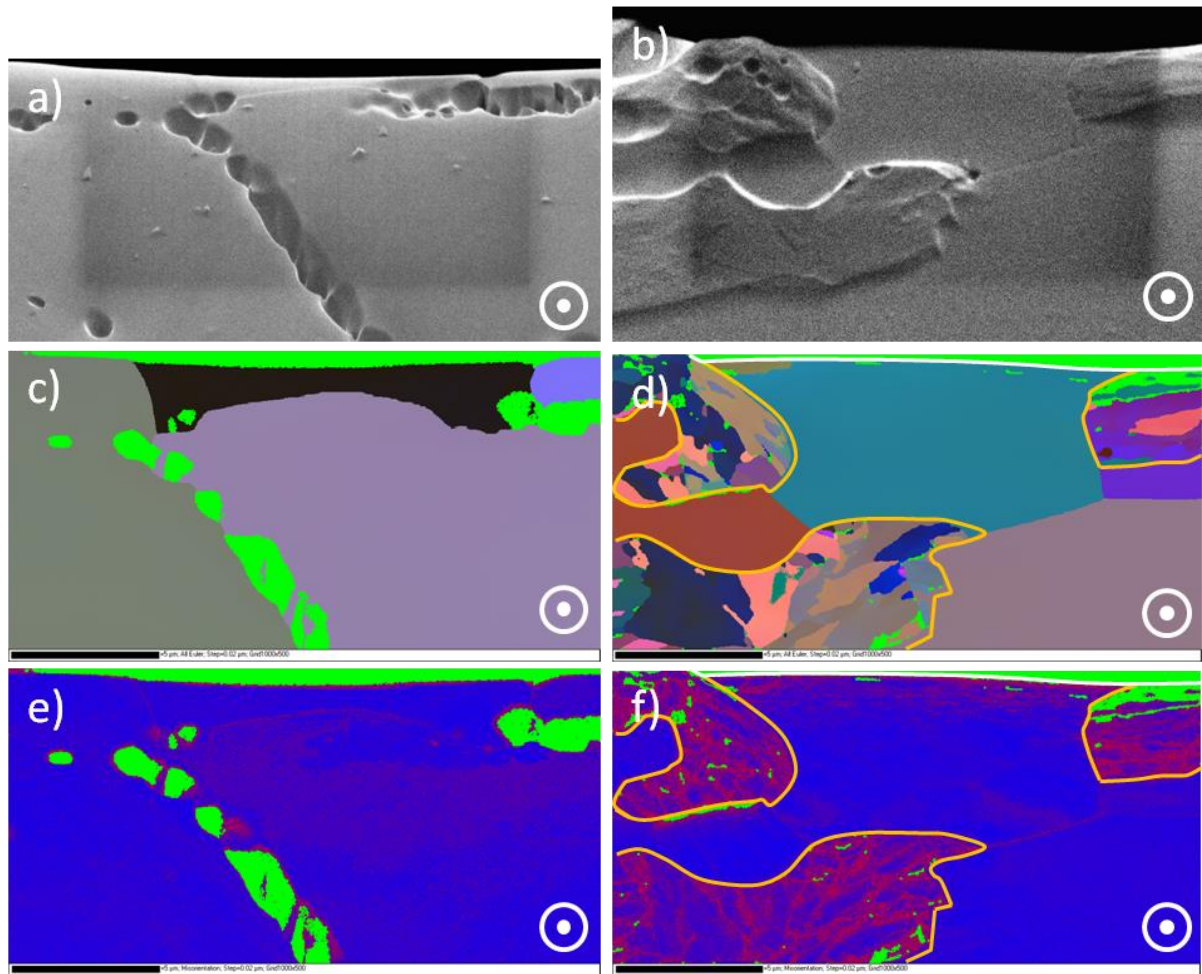


Figure E-9. Analyses EBSD pour les expériences réalisées à $-0,710 \text{ V/MSE}$: images post acquisitions pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM), cartes d'orientations en représentation d'Euler pour c) le F et d) le FM, cartes de désorientation locale pour e) le F et f) le FM. La barre d'échelle représente $5 \mu\text{m}$. La direction de frottement est indiquée par les flèches. Les échantillons étant électropolis, les carbures sont décaussés de la matrice ferritique.

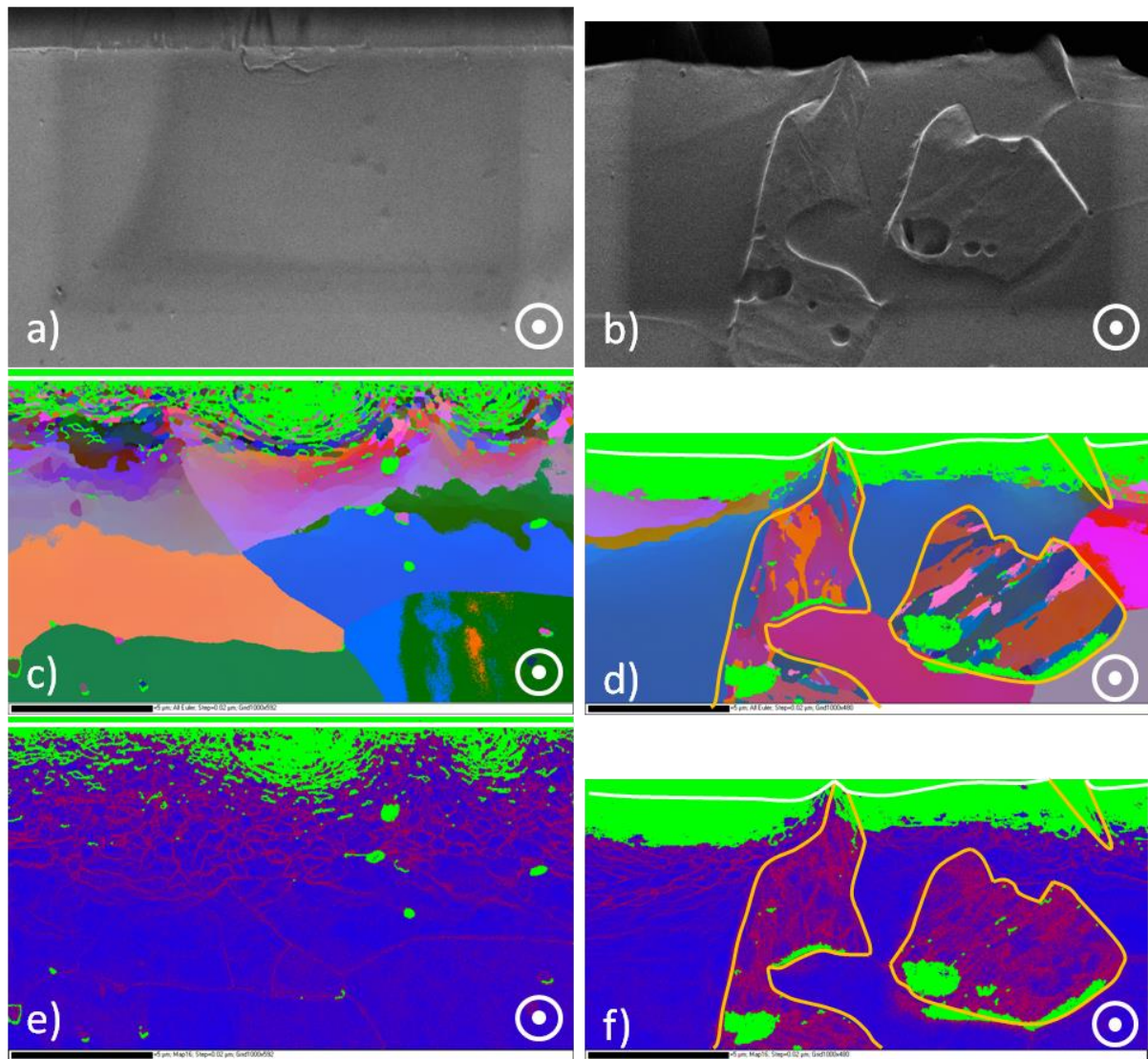


Figure E-10. Analyses EBSD pour les expériences réalisées à $-0,050$ V/MSE : images post acquisitions pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM), cartes d'orientations en représentation d'Euler pour c) le F et d) le FM, cartes de désorientation locale pour e) le F et f) le FM. La barre d'échelle représente $5\text{ }\mu\text{m}$. La direction de frottement est indiquée par les flèches. L'échantillon F n'a pas subi de polissage électrolytique, les carbures ne sont donc pas déchaussés.

E.3 FIB

Les coupes des échantillons étant enrobées puis polies, il n'est pas possible de connaître la position de la zone analysée par EBSD vis-à-vis de la morphologie observée en surface par imagerie MEB. De plus, les clichés de diffraction EBSD ne sont pas toujours indexables, empêchant ainsi d'accéder à la microstructure en extrême surface. Le FIB permet de lever ces limitations. Les analyses sont effectuées sur les deux microstructures pour 3 potentiels, à savoir le minimum d'usure à $-1,050$ V/MSE et le plateau passif à $-0,710$ et $-0,050$ V/MSE.

E.3.1 Préparation des échantillons

La technique du faisceau d'ion focalisé (noté FIB de l'acronyme anglais pour *Focused Ion Beam*) permet de réaliser des micro-usinages dans la trace d'usure pour observer la subsurface à l'aplomb d'une morphologie particulière repérée par imagerie. Le NVison 40 de la société ZEISS, couplant une colonne MEB classique à une colonne FIB, est utilisé.

Un dépôt de carbone est d'abord réalisé en bordure de la surface à usiner pour éviter l'arrondissement du bord de la zone d'intérêt sous le faisceau d'ions gallium. Il est obtenu par décomposition d'un précurseur gazeux sous le faisceau ionique. La zone d'intérêt est ensuite dégagée par le FIB avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 27 nA mais sa dimension est limitée par le temps nécessaire pour réaliser l'abrasion. Les coupes FIB sont donc effectuées avec une largeur de 20 μm . Le courant est réduit à 3 nA puis 0,7 nA au fur et à mesure que la coupe s'approche de la zone d'intérêt pour éviter autant que possible l'effet de drapé.

E.3.2 Observation des échantillons

L'appareil permet deux modes d'imageries différents. Le premier repose sur l'interaction entre les électrons issus de la colonne MEB et la surface de l'échantillon, comme en imagerie MEB classique. Différents types de détecteurs sont disponibles tels que les détecteurs d'électrons secondaires (InLens ou SE de l'acronyme anglais pour *Secondary Electron*) ou rétrodiffusés (noté BSE de l'acronyme anglais pour *BackScattered Electron*). Le balayage de la surface peut aussi être effectué par les ions gallium issus de la colonne FIB. Ce mode d'imagerie abrase la surface au cours de l'observation et l'image observée correspond donc à une tranche de plus en plus profonde à l'intérieur du matériau. Les ions gallium incidents du FIB pénètrent plus ou moins profondément chaque grain du matériau selon leur orientation cristallographique et provoquent l'émission d'électrons ou d'ions secondaires. Les électrons sont captés par les détecteurs de la colonne MEB pour constituer une image. Un contraste cristallographique par effet de canalisation des ions est obtenu pour le détecteur SE [45,143,144] mais des aberrations, sous forme de tâches noires grandissantes avec la durée d'exposition sous le faisceau FIB, apparaissent sur les images du InLens. Les ions secondaires peuvent aussi être imagés avec le détecteur SI (de l'acronyme anglais pour *Secondary Ion*). Les oxydes et les carbures ressortent avec des contrastes plus clairs dans ce type d'imagerie car leur rendement ionique secondaire est supérieur à celui de leurs métaux associés.

E.3.3 Acquisitions

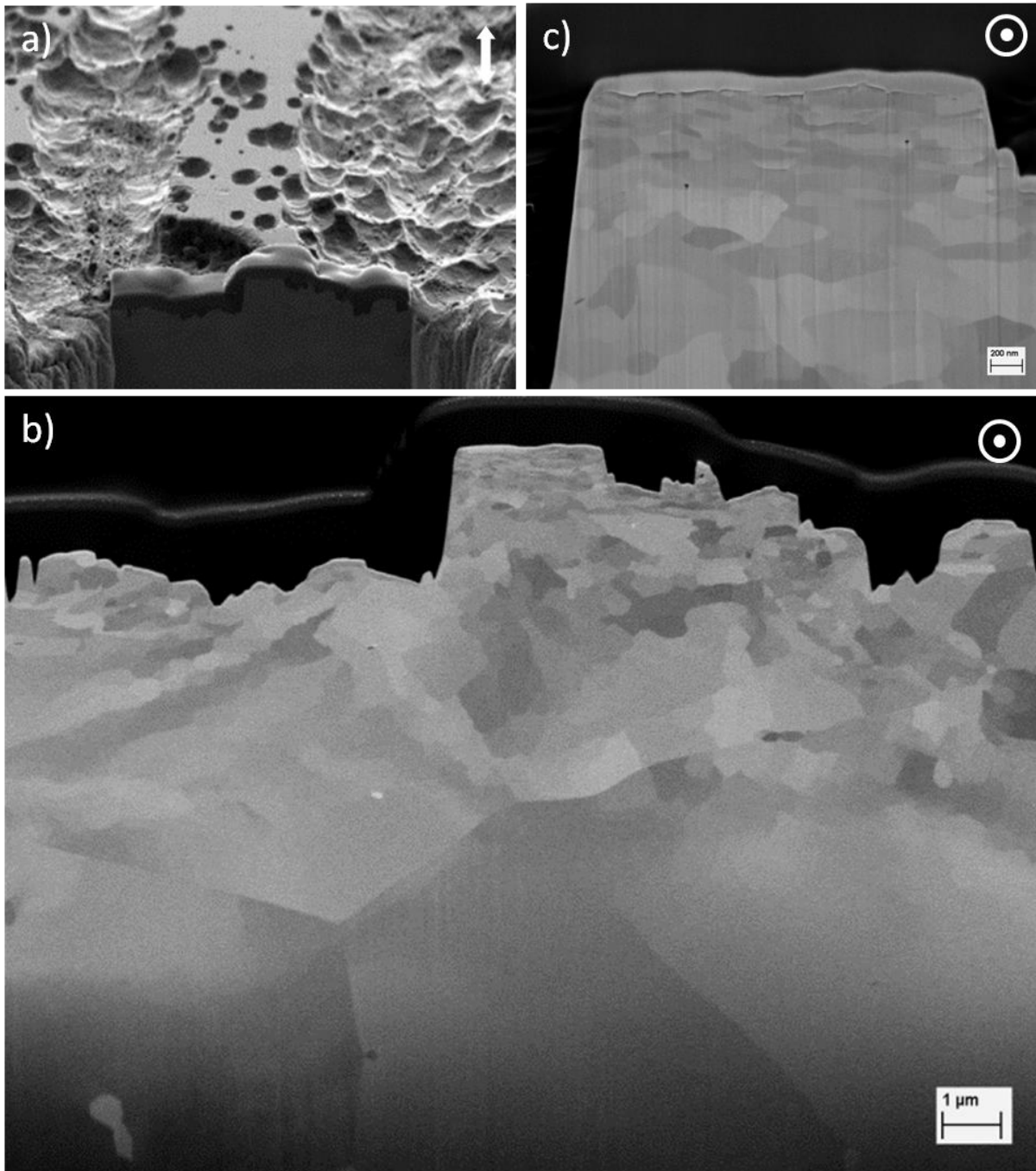


Figure E-11. Découpe FIB de l'échantillon F à -1,050 V/MSE a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) vue générale de la coupe avec le détecteur BSE et c) détail de la surface avec le détecteur SE. La direction de frottement est indiquée par les flèches.

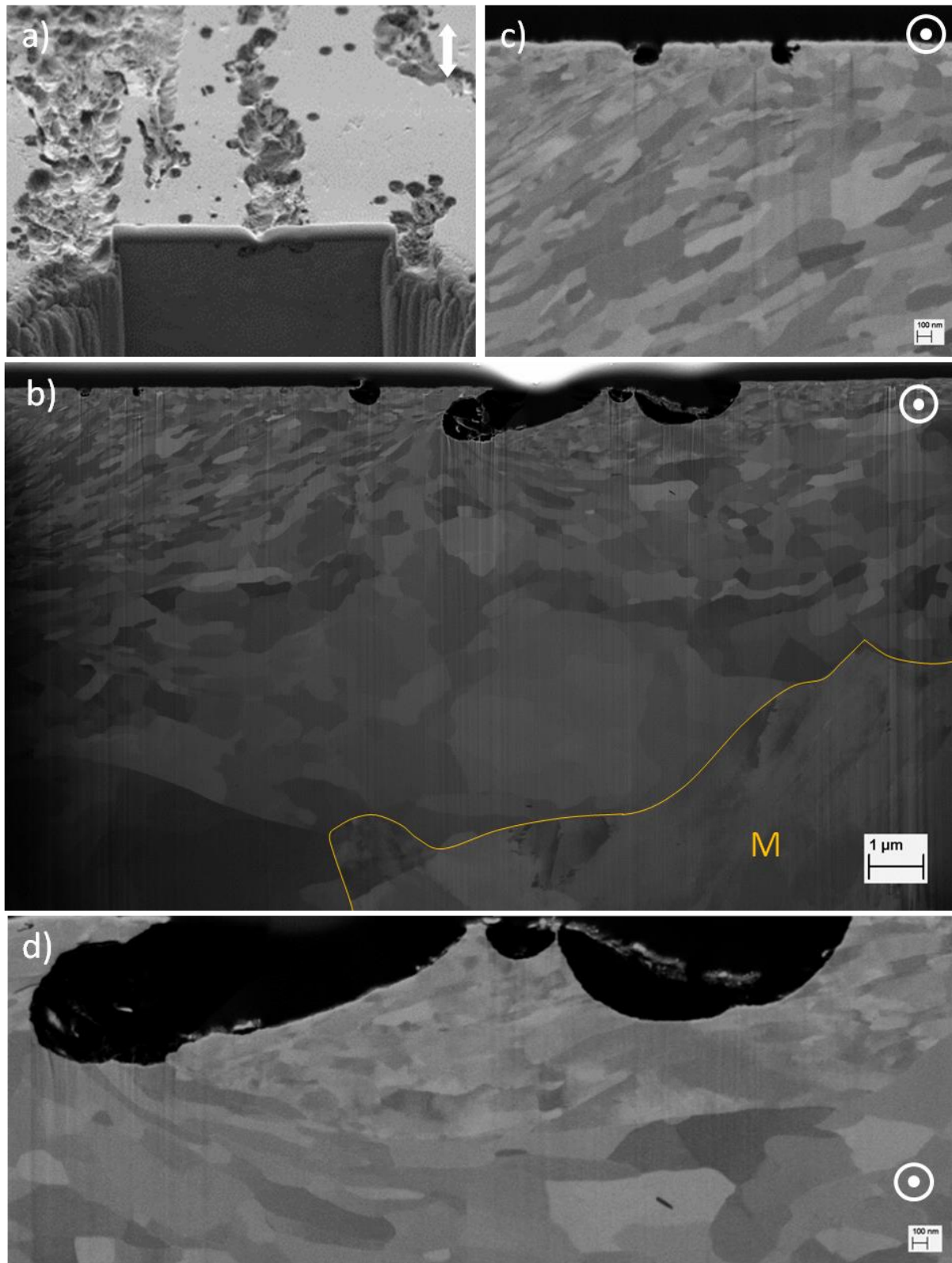


Figure E-12. Découpe FIB de l'échantillon FM à -1,050 V/MSE a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) vue générale de la coupe avec le détecteur SE, c) détail sur la gauche de la coupe avec le détecteur BSE et d) détail sur la droite de la coupe avec le détecteur BSE La direction de frottement est indiquée par les flèches.

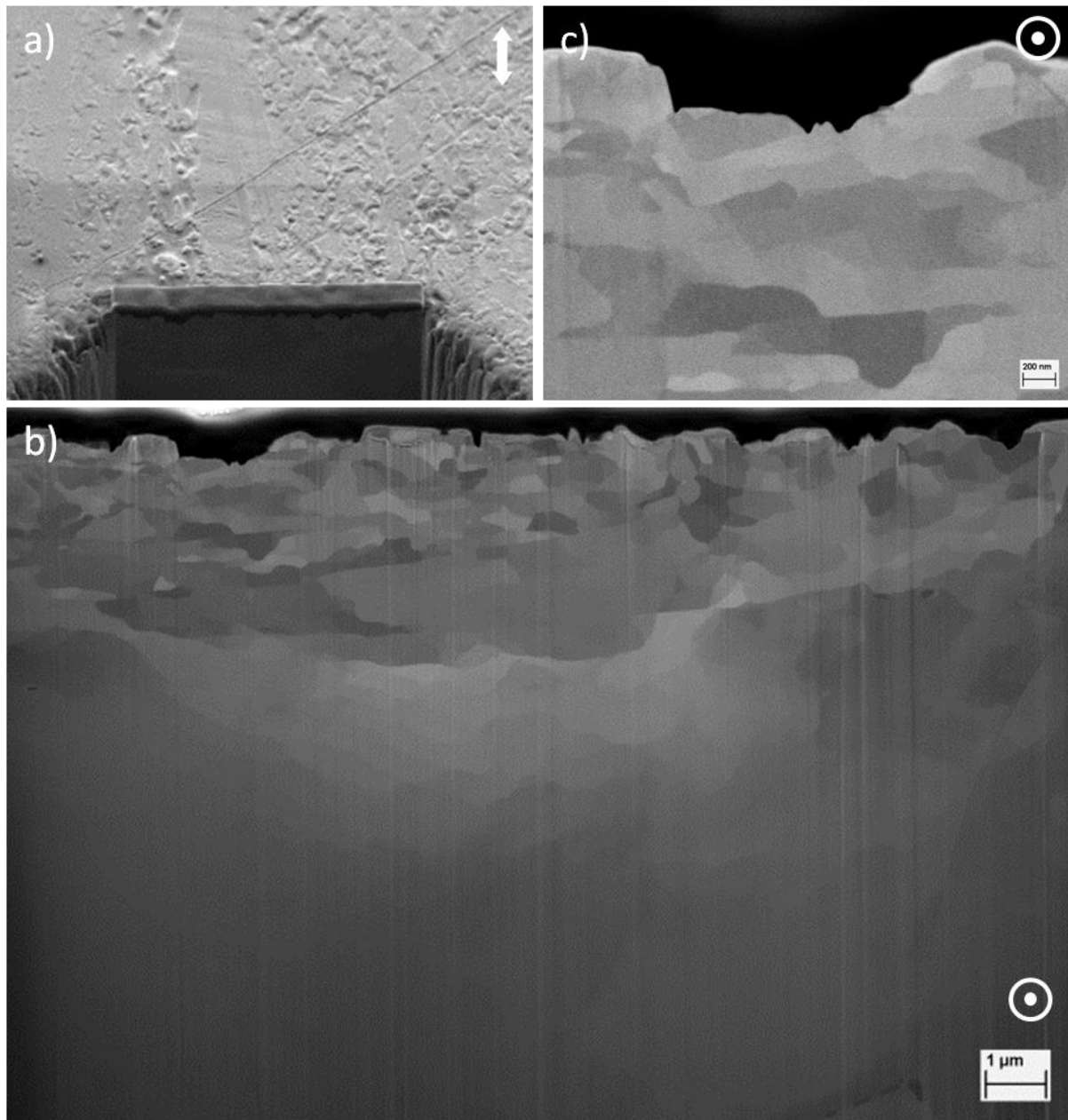


Figure E-13. Découpe FIB de l'échantillon F à -0,710 V/MSE a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) vue générale de la coupe avec le détecteur SE c) détail sur la gauche de la coupe avec le détecteur BSE. La direction de frottement est indiquée par les flèches.

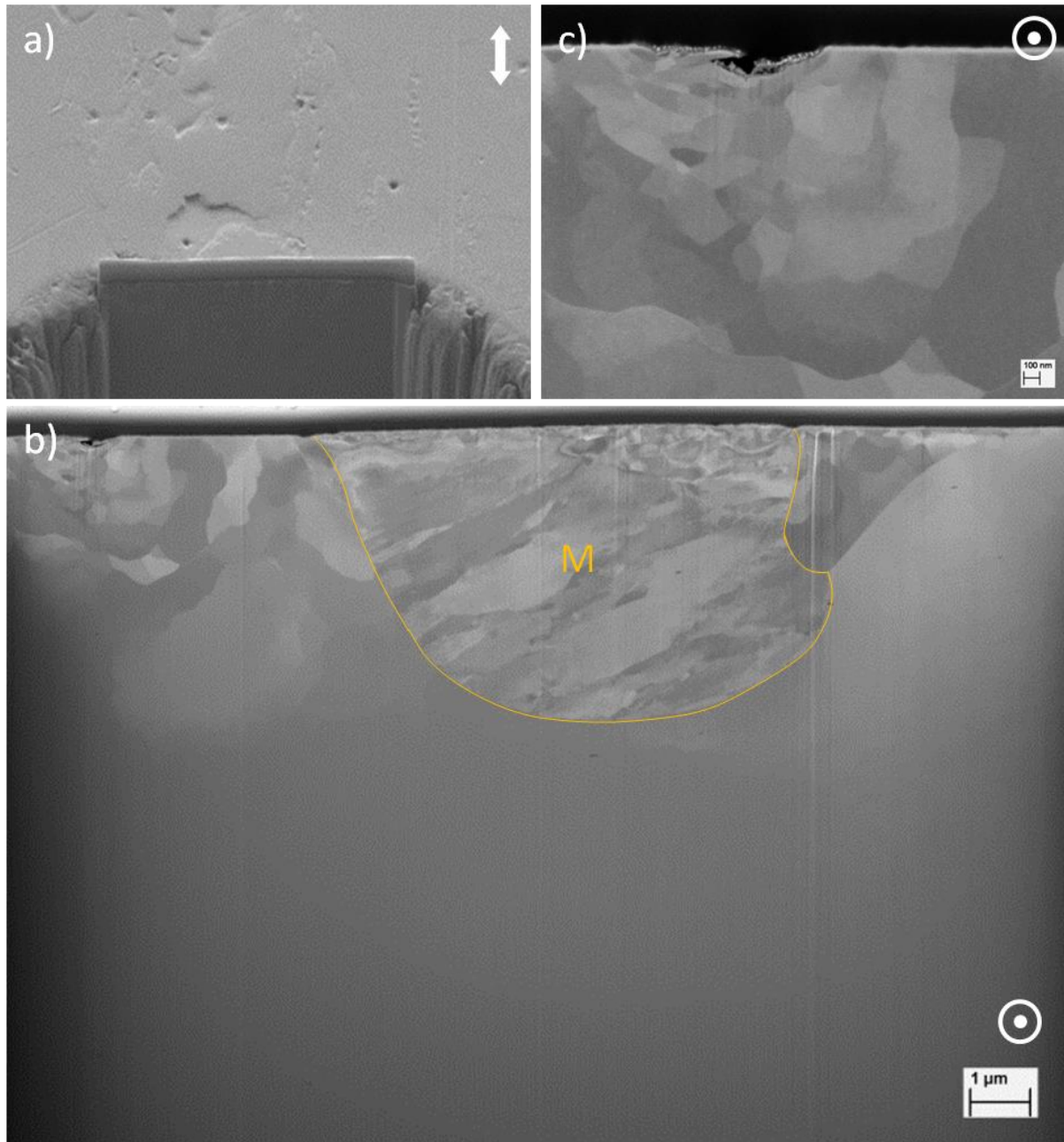


Figure E-14. Découpe FIB de l'échantillon FM à -0,710 V/MSE a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) vue générale de la coupe avec le détecteur SE c) détail sur la gauche de la coupe avec le détecteur BSE. La direction de frottement est indiquée par les flèches.

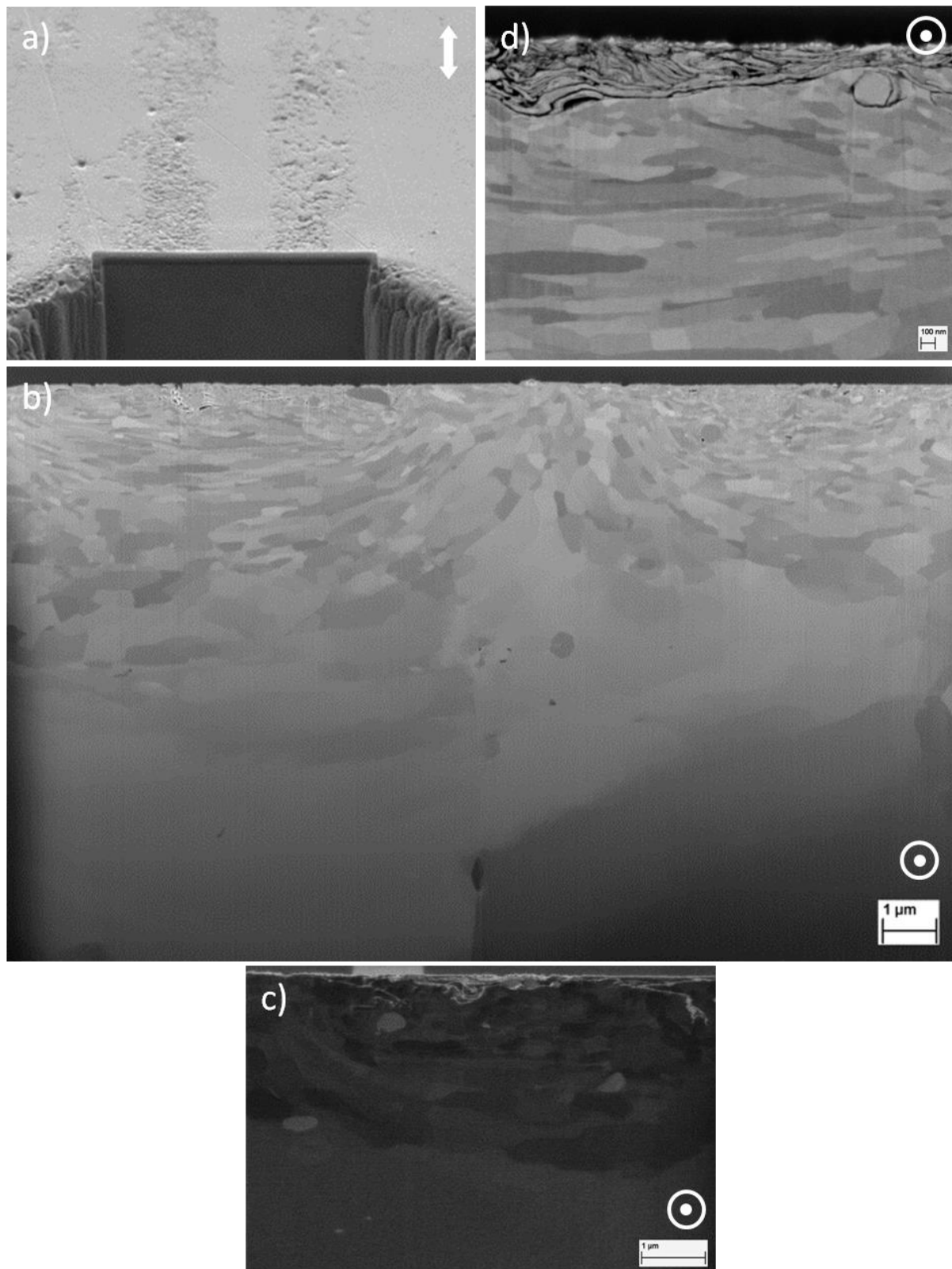


Figure E-15. Découpe FIB de l'échantillon F à -0,050 V/MSE a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) vue générale de la coupe avec le détecteur InLens c) détail sur la droite de la coupe en contraste de canalisation d'ions avec le détecteur SI et d) détail sur la gauche de la coupe avec le détecteur BSE. La direction de frottement est indiquée par les flèches.

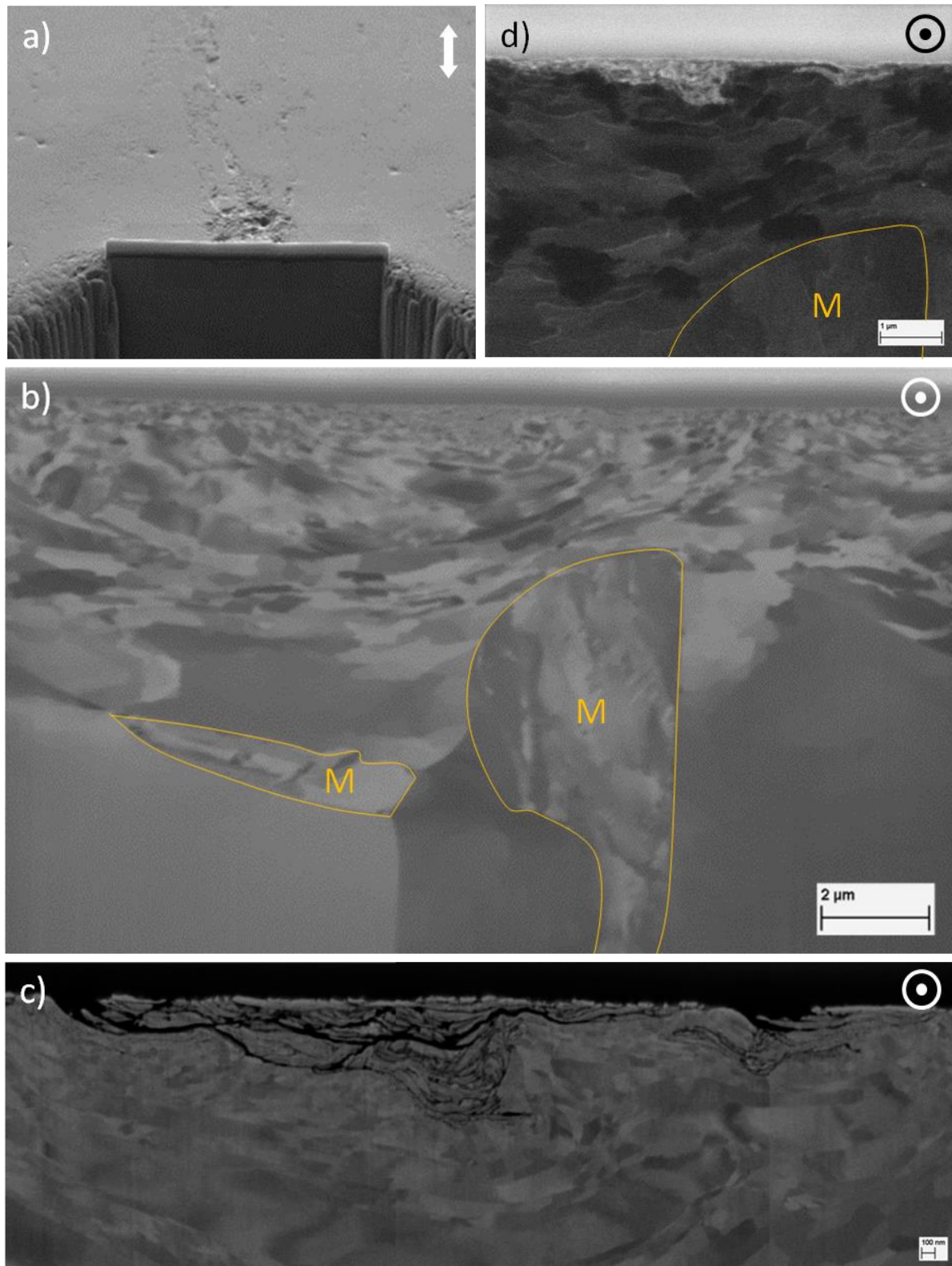


Figure E-16. Découpe FIB de l'échantillon FM à $-0,050 \text{ V/MSE}$ a) localisation de la position de la coupe dans la trace avec le détecteur SE b) vue générale de la coupe en contraste de canalisation d'ions avec le détecteur InLens c) détail de la surface avec le détecteur BSE et d) en contraste de canalisation d'ions avec le détecteur SI. La direction de frottement est indiquée par les flèches.

E.3.4 Artéfact

Après abrasion ionique des coupes FIB, une couche uniforme de 60-70 nm d'épaisseur a été observée en surface des traces d'usure pour tous les échantillons étudiés (Figure E-17).

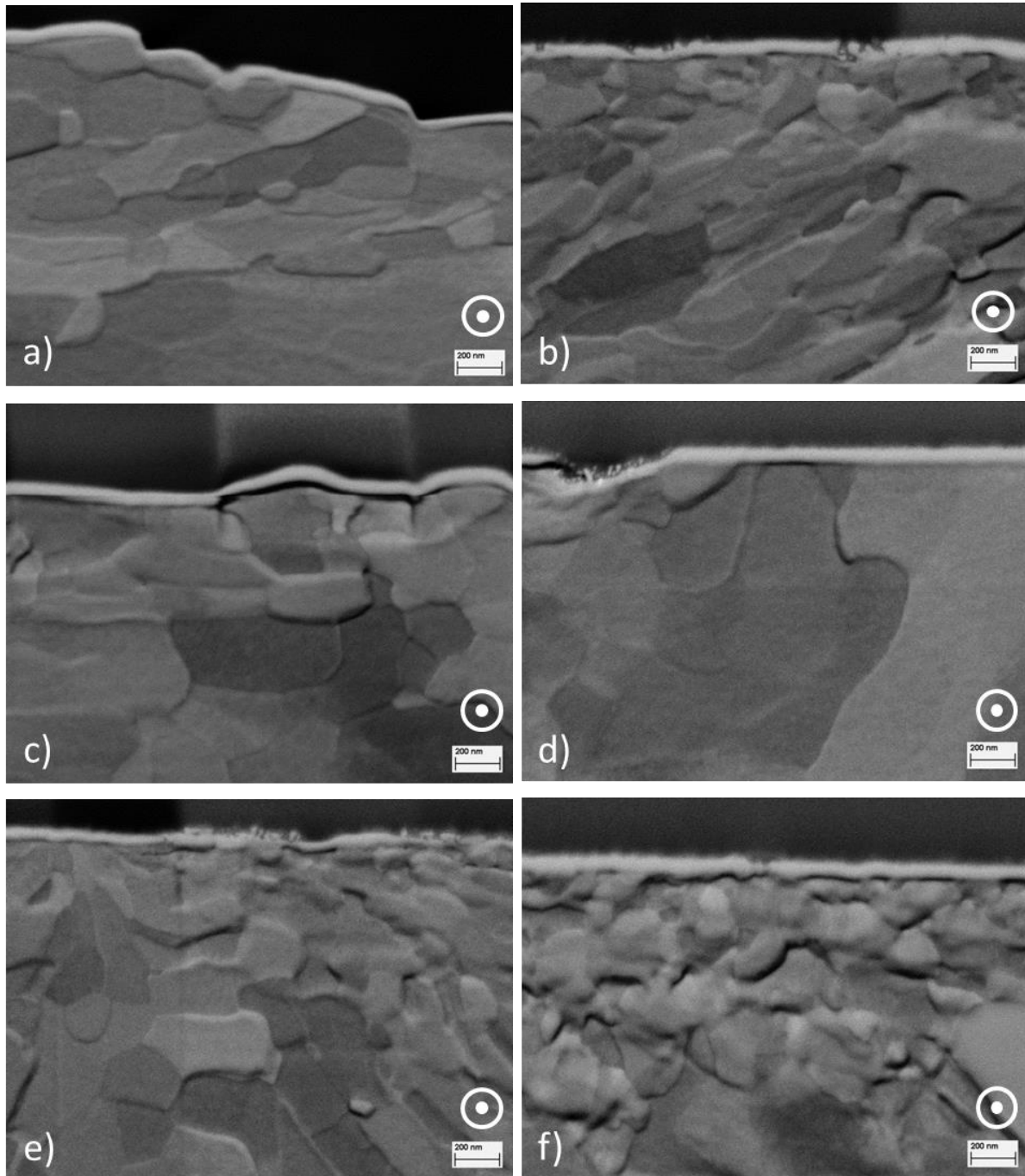


Figure E-17. Observations avec le détecteur BSE des coupes FIB dans la trace d'usure suite à une légère abrasion ionique après des essais effectués à -1,050 V/MSE pour a) le ferritique (F) et b) le ferrito-martensitique (FM) ; à -0,710 V/MSE pour c) le F et d) le FM ; à -0,050 V/MSE pour e) le F et f) le FM. Les flèches indiquent la direction du frottement.

Cette couche, d'apparence amorphe, aurait pu faire penser à un tribofilm mais elle a aussi été observée à l'extérieur de la trace d'usure (Figure E-18a).

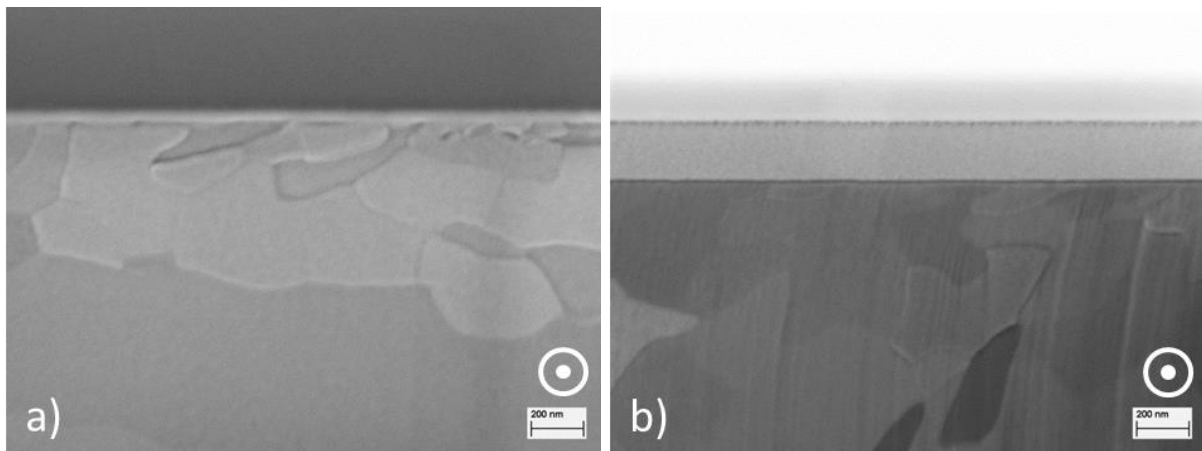


Figure E-18. Observations avec le détecteur SE des coupes FIB à l'extérieur de la trace d'usure suite à une légère abrasion ionique après l'essai effectué à -1,050 V/MSE pour le ferritique avec une couche protectrice préliminaire a) de C déposée sous faisceau d'ions et b) de W déposée sous faisceau d'électrons puis d'ions.

Les conditions de dépôt protecteur au carbone étant les mêmes, un effet de la couche protectrice est suspecté. Une nouvelle coupe FIB est donc effectuée à l'extérieur de la trace d'usure après un double dépôt protecteur de tungstène, dont le précurseur est déposé d'abord sous faisceau électronique puis sous faisceau d'ions. Le dépôt bicouche est visible à la Figure E-18b mais la couche observée précédemment n'est plus présente.

Ainsi l'éventuel tribofilm est en réalité un artefact lié au dépôt sous faisceau d'ions de la couche protectrice avant la coupe FIB de la surface.